

Министерство образования и науки Республики Татарстан
Альметьевский государственный нефтяной институт

Т.П. Макарова, Р.Л. Будкевич

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Методические указания

по выполнению контрольной работы

по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»
для бакалавров направления 21.03.01 (131000) «Нефтегазовое дело»
заочной формы обучения

Альметьевск 2014

Макарова Т.П., Будкевич Р.Л.

М 15 Физическая и коллоидная химия: Методические указания по выполнению контрольной работы по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для бакалавров направления 131000 «Нефтегазовое дело» заочной формы обучения. – Альметьевск: Альметьевский государственный нефтяной институт, 2014. – 68 с.

Методические указания предназначены для выполнения контрольной работы, подготовки к сдаче зачёта по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» и полностью соответствуют программе курса для технических направлений и специальностей вуза.

В методических указаниях приведены: примеры решения задач; задачи для самостоятельного решения; список рекомендованной литературы (основной и дополнительный).

Необходимый справочный материал для расчётов приведён в соответствующих приложениях, ссылка на которые даётся в методических указаниях по их выполнению.

Печатается по решению учебно-методического совета АГНИ.

Рецензенты:

Марданова Э.И. – к.т.н., доцент, зав. кафедрой прикладной химии АГНИ

Вахитова Р.И. – к.т.н, доцент, кафедры промышленной теплоэнергетики АГНИ

Содержание

Общие указания.....	4
Варианты контрольных заданий	5
Тема 1. Агрегатные состояния вещества. Фазовые равновесия. Фазовые переходы. Правило фаз.	
1.1. Фазовые равновесия. Правило фаз.....	6
1.2. Диаграммы состояний.....	8
1.3. Перегонка. Состав смеси.....	12
1.4. Закон распределения. Экстракция.....	15
Тема 2. Растворы – физико-химические системы.	
2.1. Растворимость.....	18
2.2. Энергетика растворения.....	20
2.3. Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов.....	23
2.4. Давление пара разбавленных растворов неэлектролитов.	
Первый закон Рауля.....	25
2.5. Температура замерзания и кипения растворов неэлектролитов.	
Второй закон Рауля.....	27
2.6. Растворы сильных электролитов.....	29
2.7. Буферные растворы. Буферная ёмкость.....	32
2.8. Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование.....	38
Тема 3. Дисперсные системы. Оптические и электрохимические свойства. Строение мицелл. ККМ в растворах.....	42
Тема 4. Поверхностные явления. Сорбция. Классификация сорбционных явлений. Механизмы процессов сорбции.....	46
Тема 5. Устойчивость коллоидных растворов. Коагуляция. Седимента- та- ция.....	55
Тема 6. Лиофобные дисперсные системы.....	62
Тема 7. Лиофильные дисперсные системы.....	64
Приложение.....	66
Образец заполнения титульного листа.....	67
Список литературы.....	68

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

Настоящие методические указания предназначены для выполнения контрольной работы, подготовки к сдаче зачёта по дисциплине «Физическая и коллоидная химия». Содержание и объём требований определяется программой дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

При оформлении контрольной работы следует придерживаться следующих правил:

- все задачи должны строго соответствовать варианту;
- условия задач должны быть переписаны в тетрадь полностью;
- решения задач должны содержать краткие объяснения и комментарии к выполненным арифметическим действиям, ссылки на использованные при решении законы и правила;
- необходимо пользоваться современной научной химической номенклатурой;
- все величины должны быть выражены в единицах международной системы (СИ);
- на каждой странице необходимо оставлять поля для замечаний рецензента;
- каждая задача записывается с новой страницы.
- построение графиков, предусмотренное при решении задач, должно быть осуществлено на миллиметровой бумаге.

При определении варианта контрольной работы студенту необходимо обратить внимание на свой шифр (номер личного дела). Номер варианта соответствует двум последним цифрам номера личного дела (зачетной книжки, студенческого билета).

Прежде чем приступить к решению той или иной задачи, следует изучить теоретические основы данного раздела и усвоить тот объем теоретического материала, который необходим для осознанного решения задачи. Полезно ознакомиться с решениями типовых задач и примеров, приведенными в пособии.

Выполненную контрольную работу следует направить на кафедру прикладной химии. Получив проверенную работу, в случае необходимости нужно исправить допущенные ошибки в той же тетради и сдать её на повторное рецензирование.

Варианты контрольных заданий

вари-ант	Номера задач
1	1, 31, 61, 91, 121, 151, 171, 181, 211, 221, 241, 271, 301, 304, 331, 352
2	2, 32, 62, 92, 122, 152, 172, 182, 212, 222, 242, 272, 302, 305, 332, 353
3	3, 33, 63, 93, 123, 153, 173, 183, 213, 223, 243, 273, 303, 306, 333, 354
4	4, 34, 64, 94, 124, 154, 174, 184, 214, 224, 244, 274, 294, 304, 334, 356
5	5, 35, 65, 95, 125, 155, 175, 185, 215, 225, 245, 275, 295, 305, 335, 357
6	6, 36, 66, 96, 126, 156, 176, 186, 216, 226, 246, 276, 296, 306, 336, 358
7	7, 37, 67, 97, 127, 157, 177, 187, 217, 227, 247, 277, 297, 307, 337, 359
8	8, 38, 68, 98, 128, 158, 178, 188, 218, 228, 248, 278, 288, 308, 338, 360
9	9, 39, 69, 99, 129, 159, 180, 189, 219, 229, 249, 279, 298, 309, 339, 349
10	10, 40, 70, 100, 130, 160, 181, 190, 220, 230, 250, 280, 299, 310, 340, 350
11	11, 41, 71, 101, 131, 161, 182, 191, 208, 221, 251, 281, 300, 311, 341, 351
12	12, 42, 72, 102, 132, 162, 183, 192, 209, 222, 252, 282, 301, 312, 342, 352
13	13, 43, 73, 103, 133, 163, 184, 193, 210, 223, 253, 283, 302, 313, 343, 353
14	14, 44, 74, 104, 134, 164, 179, 194, 211, 224, 254, 284, 303, 314, 344, 354
15	15, 45, 75, 105, 135, 165, 185, 195, 212, 225, 255, 285, 294, 315, 345, 356
16	16, 46, 76, 106, 136, 166, 186, 196, 213, 226, 256, 286, 295, 316, 346, 358
17	17, 47, 77, 107, 137, 167, 187, 197, 214, 227, 257, 287, 296, 317, 347, 359
18	18, 48, 78, 108, 138, 157, 168, 198, 215, 228, 258, 288, 297, 318, 348, 360
19	19, 49, 79, 109, 139, 157, 169, 199, 216, 229, 259, 289, 298, 307, 319, 349
20	20, 50, 80, 110, 140, 158, 170, 200, 217, 230, 260, 290, 299, 308, 320, 350
21	21, 26, 51, 81, 111, 141, 171, 201, 218, 231, 261, 291, 300, 309, 321, 351
22	22, 27, 52, 82, 112, 142, 172, 202, 219, 232, 262, 292, 301, 310, 322, 352
23	23, 28, 53, 83, 113, 143, 173, 203, 220, 233, 263, 293, 302, 311, 323, 353
24	24, 29, 54, 84, 114, 144, 174, 204, 208, 234, 264, 268, 294, 312, 324, 354
25	25, 30, 55, 85, 115, 145, 175, 205, 209, 235, 265, 269, 295, 313, 325, 355
26	1, 26, 56, 86, 116, 146, 176, 206, 210, 236, 266, 270, 296, 314, 326, 356
27	2, 27, 57, 87, 117, 147, 177, 207, 211, 237, 267, 271, 297, 315, 327, 357
28	3, 28, 58, 88, 118, 148, 178, 168, 208, 238, 241, 268, 298, 316, 328, 358
29	4, 29, 59, 89, 119, 149, 179, 169, 209, 239, 242, 269, 299, 317, 329, 359
30	5, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 170, 210, 240, 243, 270, 300, 318, 330, 360

Элек

Тема 1. Агрегатные состояния вещества. Фазовые равновесия.

Фазовые переходы. Правило фаз

1.1. Фазовые равновесия. Правило фаз

Пример 1. Определение числа степеней свободы в гетерогенной равновесной системе.

Найдите число степеней свободы в системе свинец – висмут, если из расплава Pb – Bi будут выпадать кристаллы Bi.

Решение: под числом степеней свободы в равновесной гетерогенной системе понимают условия (температуру, давление, концентрацию веществ), которые можно произвольно изменять, не нарушая равновесия системы и не изменяя числа фаз в системе. Число степеней свободы C в равновесной гетерогенной системе подсчитывается с помощью правила фаз:

$$C = K - \Phi + n$$

где: K – число независимых компонентов системы, достаточных для образования всех фаз данной системы. Определяется как разность между количеством индивидуальных веществ в данной системе и числом уравнений, связывающих эти индивидуальные вещества;

Φ – число фаз в системе. При определении количества фаз учитываем агрегатное состояние веществ: все газообразные вещества образуют одну фазу, каждое твёрдое вещество образует отдельную фазу, взаиморастворимые жидкости образуют отдельные фазы, взаиморастворимые жидкости образуют одну фазу; n – число параметров (температура и давление), действующих на систему. Для конденсированных систем (состоящих только из твердых и жидких фаз) давление не учитывается, и $n = 1$ (t). Для неконденсированных систем (содержащих газовую фазу) $n = 2$ (t, P).

В данной системе число независимых компонентов равно – 2 (свинец и висмут), две фазы – расплав и кристаллы висмута. Число степеней свободы в этой гетерогенной системе: $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Эта система имеет одну степень свободы, поэтому до известного предела можно изменять температуру или концентрацию компонентов системы, не нарушая равновесия системы.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора сульфата калия K_2SO_4 и сульфата натрия Na_2SO_4 , в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.
2. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора сульфата калия K_2SO_4 и хлорида натрия $NaCl$, в присутствии кристаллов обеих солей.
3. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора сульфата калия K_2SO_4 и хлорида калия KCl , в присутствии кристаллов сульфата калия K_2SO_4 и паров воды.
4. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора сульфата натрия Na_2SO_4 и хлорида натрия $NaCl$, в присутствии кристаллов сульфата натрия Na_2SO_4 .

5. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата лития LiNO_3 , бромида натрия NaBr и хлорида кальция CaCl_2 , в присутствии паров воды и кристаллов всех солей.

6. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата лития LiNO_3 , бромида натрия NaBr и хлорида кальция CaCl_2 , в присутствии паров воды и кристаллов нитрата лития LiNO_3 .

7. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата лития LiNO_3 , бромида натрия NaBr и хлорида кальция CaCl_2 , в присутствии паров воды и кристаллов всех солей.

8. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата лития LiNO_3 , бромида натрия NaBr и хлорида кальция CaCl_2 , в присутствии паров воды и кристаллов хлорида кальция CaCl_2 .

9. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата лития LiNO_3 , бромида натрия NaBr и хлорида кальция CaCl_2 , в присутствии паров воды и кристаллов бромида натрия NaBr .

10. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, хлорида олова (II) SnCl_2 , иодида цинка ZnI_2 , в присутствии паров воды и кристаллов всех солей.

11. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, хлорида олова (II) SnCl_2 , иодида цинка ZnI_2 , в присутствии паров воды и кристаллов нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

12. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, хлорида олова (II) SnCl_2 , иодида цинка ZnI_2 , в присутствии паров воды и кристаллов хлорида олова (II) SnCl_2 .

13. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, хлорида олова (II) SnCl_2 , иодида цинка ZnI_2 , в присутствии паров воды и кристаллов иодида цинка ZnI_2 .

14. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, состоящей из водного раствора нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, хлорида олова (II) SnCl_2 , иодида цинка ZnI_2 , в присутствии кристаллов всех солей.

15. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и максимальное число фаз системы, состоящей из раствора хлористого кальция CaCl_2 , хлористого стронция SrCl_2 и хлористого бария BaCl_2 в воде?

16. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и максимальное число фаз системы, состоящей из свинца Pb , олова Sn и висмута Bi ?

- 17.** Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, в которой из жидкого расплава свинца Pb и сурьмы Sb частично выпали кристаллы сурьмы Sb.
- 18.** Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы, в которой из жидкого расплава свинца Pb и сурьмы Sb частично выпали кристаллы свинца Pb.
- 19.** При 144°C жидкий расплав, состоящий из 40% кадмия Cd и 60% висмута Bi находится в равновесии с твердыми кристаллами кадмия и висмута. Определите число независимых компонентов, фазовый состав и степень свободы системы.
- 20.** Найдите число степеней свободы в системе свинец – серебро, если из расплава Pb – Ag одновременно выделяются кристаллы свинца и серебра.
- 21.** Найдите число степеней свободы в системе свинец – серебро, если из расплава Pb – Ag выделяются кристаллы свинца.
- 22.** Приведите примеры однокомпонентных систем состоящих из одной, двух, трех фаз.
- 23.** Приведите примеры двухкомпонентных систем, состоящих из одной, двух, трех и четырех фаз.
- 24.** Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз?
- 25.** Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системе?

1.2. Диаграммы состояний

Пример 1. Золото Au и платина Pt в твёрдом состоянии образуют непрерывный ряд твёрдых растворов и смешиваются в жидком состоянии во всех соотношениях. Используя диаграмму состояния этих сплавов (рис.1.1):

1. построить кривую охлаждения сплава, состоящего из 40% золота Au и 60% платины Pt;
2. определить при 1400°C состав и количественное соотношение жидкой и твёрдой фаз для сплава, содержащего равные количества обоих компонентов.

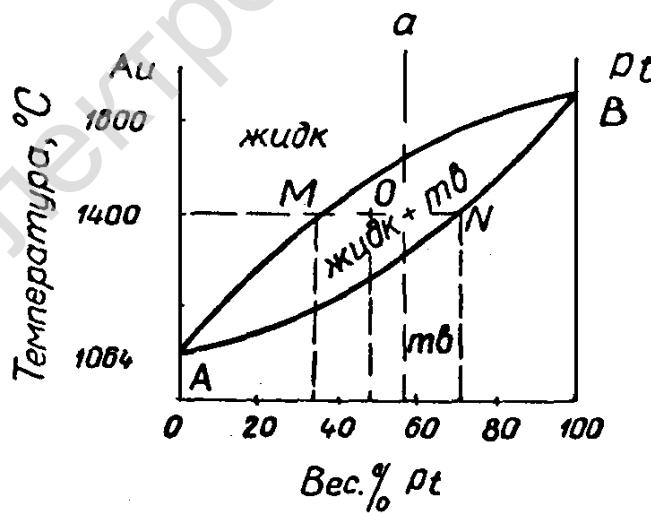


Рис. 1.1. Диаграмма состояния Au - Pt

Решение:

1. Для построения кривой охлаждения определим, через какие области диаграммы пройдет точка a. Выше линии A-M-B точка движется в гомогенной области жидкого расплава. При достижении линии

AMB из жидкого расплава начинают выпадать кристаллы твёрдого раствора. В связи с этим составы жидкой и твёрдой фаз изменяются. Состав твёрдой фазы по мере понижения температуры изменяется по линии солидуса (линия ANB), а состав жидкой фазы – по линии ликвидуса (линия AMB). На кривой охлаждения наблюдаются два перегиба: в точке пересечения с линией ликвидуса и в точке пересечения с линией солидуса.

2. Для определения количественного соотношения твёрдой и жидкой фаз применимо правило рычага. Для этого от точки О (точка пересечения перпендикуляра, восстановленного из точки на оси концентраций, соответствующей сплаву из 50% платины и 50% золота, и прямой, проходящей через 1400°C) измеряем длину отрезков ON и OM; соотношении их длин соответствует количественному соотношению интересующих нас фаз.

Допустим, что длина отрезка ON равна 15 мм, а длина отрезка OM – 10мм. Тогда соотношение жидкой и твёрдой фаз составит 10 : 15. Зная количество сплава, можно рассчитать и количество каждой фазы. Предположим, что вес сплава 5 кг. Это количество будет пропорционально всей длине линии MN, т.е. $10 + 15 = 25$ мм. Тогда количество твёрдой фазы будет равно $15 : 25 = X : 5$, откуда $X = 3$ кг. Состав определяется, если из конечных точек прямой MN опустить перпендикуляры на ось концентраций. Перпендикуляр, опущенный из точки M на ось концентраций, определяет состав жидкой фазы, а перпендикуляр, опущенный из точки N, дает состав твёрдой фазы. В нашем случае состав твёрдой фазы содержит около 65% платины Pt, а состав жидкой фазы – 30 % платины Pt.

Задачи для самостоятельного решения

26. Эвтектика сплава Ag – Cu (рис. 1.2) имеет состав: 28% Cu и 72% Ag. Какая масса эвтектики содержится в 750 г твёрдого сплава, если сплав содержит 63% Cu и 37% Ag?

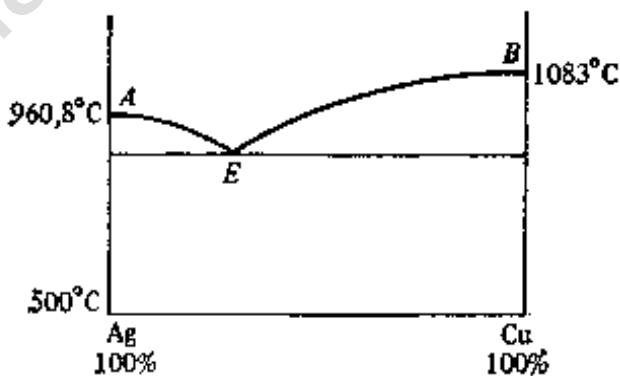


Рис. 1.2

27. По диаграмме плавкости (рис. 1.2) найдите состав жидкой и твёрдой фаз в системе, содержащей 85% Ag и 15% Cu при 930 °C. Какая масса твёрдой фазы выделится из 2,3 кг сплава при этой температуре?

28. По диаграмме плавкости (рис. 1.2) найдите состав жидкой и твёрдой фаз в системе, содержащей 30% Ag и 70% Cu при 950 °C. Какая масса твёрдой фазы выделится из 10,5 кг сплава при этой температуре?

29. По диаграмме плавкости (рис. 1.2) найдите состав жидкой и твёрдой фаз в системе, содержащей 50% Ag и 50% Cu при 900 °C. Какая масса твёрдой фазы выделится из 1,5 кг сплава при этой температуре?

30. Сколько степенями свободы обладает система, содержащая 40% Cu и 60% Ag (рис. 1.2) при 800°C?

33. При какой температуре будет затвердевать и плавиться сплав, содержащий 80% Au и 20% Pt? Определите число степеней свободы для сплава данного состава при 1200°C (рис. 1.3).

34. При какой температуре будет затвердевать и плавиться сплав, содержащий 20% Au и 80% Pt? Определите число степеней свободы для сплава данного состава при 1200°C (рис. 1.3).

35. По диаграмме плавкости системы Mg – Zn (рис. 1.4) определите формулу интерметаллического соединения, образуемого этими металлами. Какова масса химического соединения, содержащегося в 250 г сплава состава:

40% Zn и 60% Mg?

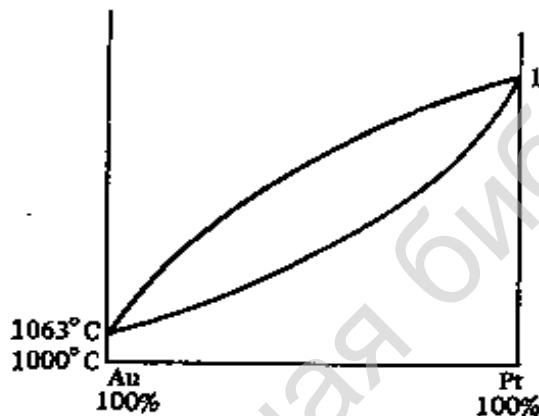


Рис. 1.3

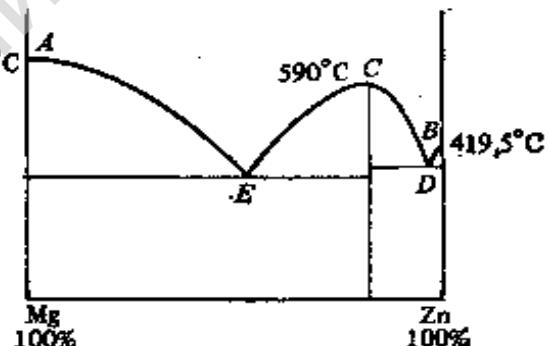


Рис. 1.14

36. Определить с помощью диаграммы (рис.1.5) сколько хлорида калия KCl нужно прибавить к 2,5 кг хлорида лития LiCl, чтобы понизить температуру его затвердевания до 500°C.

37. Определите с помощью диаграммы (рис.1.5) сколько хлорида калия KCl выделится из 6500 г 80%-ного (по KCl) расплава при охлаждении до 600, 500, 400 и 361°C,

38. Определите с помощью диаграммы (рис. 1.5) сколько останется жидкости если охладить 1250 г 35 %-ного расплава до 450°C.

39. Определите с помощью диаграммы (рис.1.5) сколько хлорида калия KCl нужно прибавить к 4,8 кг хлорида лития LiCl, чтобы понизить температуру его затвердевания до 450°C.

40. Определите с помощью диаграммы (рис.1.5) сколько нужно прибавить хлорида лития LiCl к 1,8 кг хлорида калия KCl, чтобы понизить температуру его затвердевания до 550°C.

41. Определите с помощью диаграммы (рис.1.5) сколько нужно прибавить хлорида лития LiCl к 5,5 кг хлорида калия KCl , чтобы понизить температуру его затвердевания до 450°C .

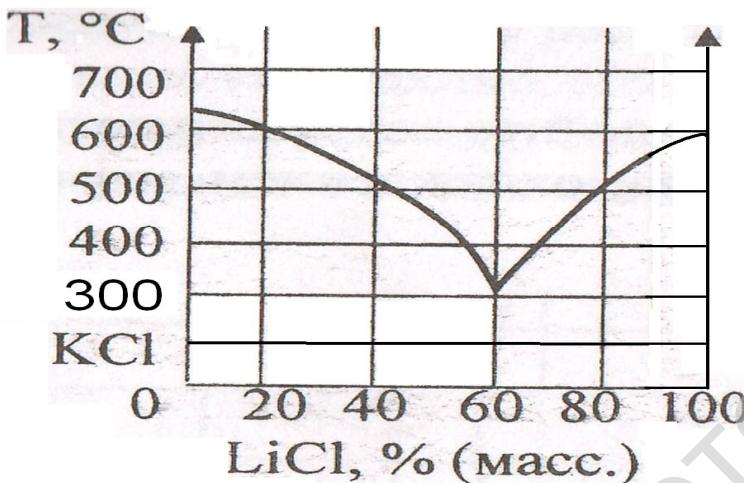


Рис.1.5

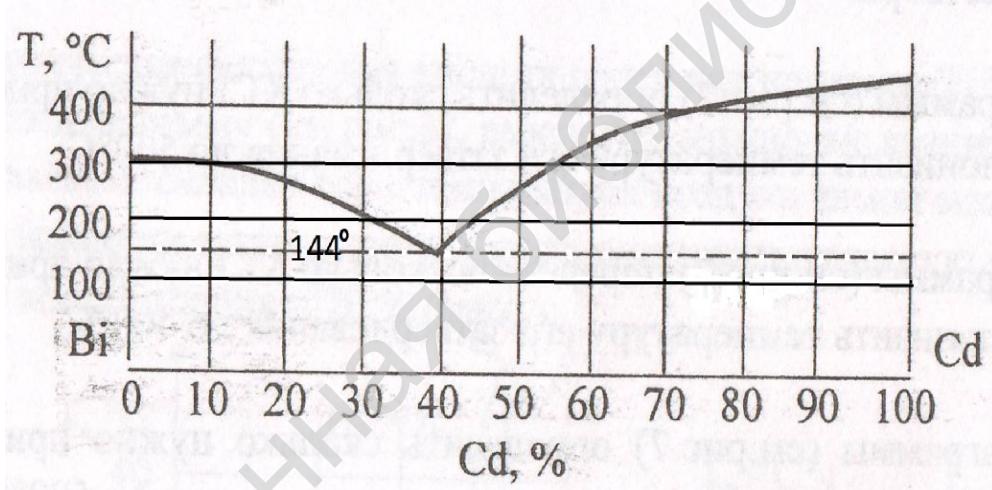


Рис. 1.6

42. На диаграмме (рис. 1.6), обозначьте следующие состояния системы висмут – кадмий $\text{Bi} – \text{Cd}$:

- точка А – чистый твёрдый висмут Bi в равновесии с жидким висмутом Bi ;
- точка Б – чистый твёрдый кадмий Cd в равновесии с жидким кадмием Cd ;
- точка В – жидкий сплав при 200°C , содержащий 20 % кадмия Cd ;
- точка Г – сплав, содержащий 15 % кадмия Cd в равновесии с кристаллами висмута Bi ;
- точка Д – систему, состоящую из равных количеств твёрдого кадмия Cd и жидкого сплава, содержащего 75 % кадмия Cd ;
- точка Е – жидкий сплав в равновесии с твёрдым кадмием Cd и висмутом Bi .

- 43.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько кадмия Cd выделяется из 350г 55%-ного расплава при охлаждении его до 150°C.
- 44.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько кадмия Cd выделяется из 1300г 65%-ного расплава при охлаждении его до 150°C.
- 45.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько кадмия Cd выделяется из 600г 75%-ного расплава при охлаждении его до 150°C.
- 46.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько кадмия Cd выделяется из 800г 80%-ного расплава при охлаждении его до 200°C.
- 48.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько кадмия Cd выделится из 1,5 кг 90 %-ного сплава, если его охладить до 350, 250 и 144°.
- 47.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько эвтектики получится из 1,5 кг сплава, содержащего 85 % кадмия Cd.
- 49.** Определите с помощью диаграммы (рис. 1.6), сколько висмута Bi нужно прибавить к 150 г 70 %-ного сплава, охлажденного до 200°C чтобы выпавший кадмий Cd растворился.
- 50.** Из скольких фаз состоит сплав, содержащий 20% Bi и 80 % Cd при 250°C? Сколькими степенями свободы обладает эта система (рис. 1.6)?

1.3. Перегонка. Состав смеси

Пример 1. Рассчитайте, в каком весовом соотношении будут перегоняться вода и бромбензол, если при 95,25°C давление паров бромбензола равно 121 мм рт.ст., а воды – 639 мм рт.ст. Жидкости взаимонерастворимы.

Решение:

Молекулярная масса воды равна 18 г/моль, а бромбензола – 157г/моль. Для решения используем уравнение:

$$\frac{g_{\text{бромбензол}}}{g_{\text{вода}}} = \frac{121 \cdot 157}{639 \cdot 18} = 1,65$$

Т. о., отношение веса бромбензола к весу воды в дистилляте будут составлять 1,65. Т.е. на 100 кг перегнанной воды будет приходиться 165 кг бромбензола. Соотношение числа молей этих веществ составит $121 : 639 = 1 : 5$, т.е. с 1 молем бромбензола будет перегоняться 5 молей воды.

Пример 2. Задача. Две жидкости А и В неограниченно растворимы друг в друге. Давление пара этой смеси при 150°C представляет линейную функцию от концентрации. Давление пара компонента А при этой температуре равно 800 мм рт.ст., а компонента В – 500 мм рт.ст. Вычислите отношение числа молей компонента А к числу молей компонента В в парах над смесью содержащей 5 мол.% компонента А. Определите состав смеси, кипящей при температуре 150°C под давлением 760 мм рт.ст.

Решение:

а) для определения соотношения компонентов А и В в паровой фазе найдём значения парциальных давлений этих компонентов над смесью, состоящей из 95 мол.% вещества В и 5 мол.% вещества А.

$$P_a^0 = \frac{n_a}{n_a + n_b} P_a = X_a P_a$$

$$P_b^0 = \frac{n_b}{n_a + n_b} P_b = (1 - X_a) P_b$$

Подставив $X_a = 0,05$, $P_a = 800$ мм рт.ст и $P_b = 500$ мм рт.ст. получим:

$$P_a = 0,005 \times 800 = 40 \text{ мм.рт.ст.} \quad P_b = 0,95 \times 500 = 495 \text{ мм рт.ст.}$$

Соотношение числа молей компонентов в паровой фазе равно соотношению парциальных давлений этих компонентов.

$$\frac{n_a'}{n_b'} = \frac{P_a \times n_a}{P_b \times n_b} = \frac{0,05 \cdot 800}{0,95 \cdot 500} = 0,08$$

Т.о. при температуре 150°C над жидким смесью, состоящей из 95 мол.% вещества B и 5 мол.% вещества A, в паровой фазе на 100 молей вещества B приходится 8 молей вещества A. Общее давление пара над смесью сумме парциальных давлений компонентов: $40 + 495 = 535$ мм рт.ст.

б) мольную долю вещества A в смеси, кипящей под давлением 760мм рт.ст. определяем по уравнению:

$$P = X_a(P_a - P_b) + P_b, \quad 760 = X_a(800 - 500) + 500,$$

$$X_a = \frac{760 - 500}{800 - 500} = \frac{260}{300} \approx 0,87 \quad 1 - X_a = 1 - 0,87 = 0,13$$

Следовательно, смесь, кипящая при температуре 150°C и давлении 760 мм рт.ст. содержит 0,87 мольных долей компонента (87 мол.%) A и 0,13 мольных долей (13 мол.%) компонента B.

Задачи для самостоятельного решения

51. Камфара и вода нерастворимы друг в друге. Сколько следует отогнать водяного пара, чтобы получить в дистилляте 30 г камфары. Смесь воды и камфары кипит при 99°C и давлении 760 мм рт.ст. Молекулярный вес камфары равен 152. Давление паров воды составляет 733 мм рт.ст. при 99°C?

52. Нитробензол и вода нерастворимы друг в друге. Рассчитайте, какое количество нитробензола отгонится с водяным паром при перегонке данной смеси, если общее количество дистиллята составляет 20 кг. Смесь начинает кипеть при температуре 99°C и давлении 760 мм рт.ст. Давление паров воды равно при этой температуре 733 мм рт.ст., а нитробензола – 27мм рт.ст.

53. При 50°C давление пара чистого дихлорэтана равно 236,2 мм рт.ст., а бензола – 268 мм рт.ст. Бензол и дихлорэтан взаиморастворимы. Давление пара смеси бензола и дихлорэтана в зависимости от концентрации выражается прямой линией. Определить состав жидкости (масс. %), при условии, что парциальные давления компонентов равны между собой.

54. Жидкая смесь содержит 25% бензола. Толуол имеет давление паров 290мм рт.ст., а бензол – 753 мм рт.ст. при 80°C. Каков весовой состав паров смеси этих веществ (масс. %)?

55. Давление паров чистого толуола равно 36,7 а бензола – 120,2 мм рт.ст. при 30 °C. Жидкость содержит эти компоненты в эквимолярных количествах. Какой состав (масс. %) имеет парообразная фаза.

56. При 250,9 мм рт.ст. и 70°C жидкость, несмешивающаяся с водой, перегоняется с водяным паром. Вода при этой температуре имеет давление паров 233,7 мм рт.ст. Полученный дистиллят содержит 18,82 масс. % жидкости. Вычислить молекулярный вес этой жидкости.

57. Температура кипения азотной кислоты 86 °C. Температура кипения чистой воды 100°C. Азотная кислота и вода образуют азеотропную смесь, содержащую 68 % кислоты и 32% воды. Температура кипения азеотропной смеси 120,5°C. Определите, что останется в остатке, и какой компонент будет преимущественно отгоняться при перегонке смесей содержащих:

- а) 82% кислоты и 18% воды;
- б) 55% кислоты и 45% воды?

58. Температура кипения хлористого водорода 85°C. Температура кипения чистой воды 100°C. Хлористый водород и вода образуют азеотропную смесь, состоящую из 20,24% хлористого водорода и 79,76% воды. Температура кипения азеотропной смеси 108,5°C.

Определите, что станется в остатке, и какой компонент будет отгоняться, если подвергнуть перегонке смеси, содержащие:

- а) 12% хлористого водорода и 88% воды;
- б) 55% хлористого водорода и 45% воды?

59. Температура кипения этилового спирта 78,3°C, а воды – 100°C. Этиловый спирт и вода образуют азеотропную смесь состоящую из 4,43 % воды и 95,57% спирта. Температура кипения азеотропной смеси 78,13°C. Определите, что останется в остатке, и что будет отгоняться при дистилляции смесей, содержащих:

- а) 72% воды и 38% спирта;
- б) 3% воды и 97% спирта?

60. Температура кипения пиридина равна 115°C. Температура кипения воды равна 100°C. Вода и пиридин образуют азеотропную смесь, содержащую 41% воды и 59% пиридина. Температура кипения азеотропной 92°C. Определите, что будет перегоняться и что останется в остатке при дистилляции смесей, содержащих:

- а) 75% воды и 25% пиридина;
- б) воды 75% и пиридина 25% ?

61. Температура кипения метилового спирта 65°C, а ацетона – 56°C. Эти вещества образуют азеотропную смесь, содержащую 86,5 % ацетона. Температура кипения азеотропной смеси 55,95°C. Определите, что будет перегоняться и что останется в остатках при дистилляции смесей, содержащих:

- а) 78% спирта и 22% ацетона;
- б) 6% спирта и 94% ацетона?

1.4. Закон распределения. Экстракция

Пример 1. 0,1 моль спирта распределяется между 300 мл воды и 500 мл CCl_4 . Найти концентрации спирта (моль/л) в равновесных растворах. Коэффициент распределения этилового спирта между четыреххлористым углеродом и водой равен 0,0244.

Решение:

$$\text{По закону распределения: } \frac{C_1}{C_2} = K$$

где C_1 – концентрация растворённого вещества в первом растворителе (CCl_4);

C_2 – концентрация растворённого вещества во втором растворителе (H_2O).

K – коэффициент распределения

Число молей спирта, перешедшего в четыреххлористый углерод обозначим через X , тогда: $C_1 = \frac{X \cdot 1000}{500}$

В воду перейдет оставшееся количество спирта, равное $(0,1 - X)$ моль, следовательно: $C_2 = \frac{(0,1 - X) \cdot 1000}{300}$

Подставив C_1 и C_2 в уравнение получим $\frac{X \cdot 300}{500 \cdot (0,1 - X)} = 0,0244$

Откуда $X = 0,0039$ моль

$$C_1 = \frac{0,0039 \cdot 1000}{500} = 0,0078 \text{ моль/л}$$

$$C_2 = \frac{0,0961 \cdot 1000}{300} = 0,3203 \text{ моль/л}$$

Пример 2. 0,3 г кристаллического йода растворено в 1 л воды. Рассчитайте эффективное число ступеней экстракции этого раствора сероуглеродом, если сероуглерод берётся порциями по 100 мл. Конечная концентрация йода в воде составляет 1×10^{-6} г/л? Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равна 0,0017.

Решение:

Формула расчёта процесса экстракции:

$$g_n = g_0 \left(\frac{KV_o}{V_s + KV_o} \right)^n$$

где g_0 – исходное количество вещества, подвергающееся экстрагированию;

V_0 – объём раствора, в котором находится экстрагируемое вещество;

V_s – объём растворителя (экстрагента), израсходованный на одно экстрагирование;

n – общее число ступеней экстракции;

K – коэффициент распределения.

$$\lg g_n = \lg g_0 + n \left(\frac{\lg KV_0}{V_s + KV_0} \right) \text{ откуда}$$

$$n = \frac{\lg g_n - \lg g_0}{\lg KV_0 - \lg (V_0 + KV_0)} = \frac{\lg 1 \cdot 10^{-6} - \lg 0,3}{\lg 0,0017 \cdot 1 - \lg (0,1 + 0,0017)} = \frac{-6 - 1,4771}{3,2304 - 2,0682} = \frac{-6,5229}{1,1612} =$$

$$\frac{-5,4771}{-0,8388} \approx 7 \text{ раз}$$

Задачи для самостоятельного решения

- 62.** Чему равен коэффициент распределения янтарной кислоты между водой и эфиром, если концентрация янтарной кислоты в эфирном слое равна 1,21 г/л, а в водном слое – 2,2 г/л?
- 63.** Определить коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 25°C, если при этой температуре, раствор йода в четыреххлористом углероде содержит 4,41 г/л вещества и находится в равновесии с раствором йода в воде, содержащем 0,0516 г/л йода.
- 64.** Найти коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если концентрация кислоты в бензольном слое равна 0,07 моль/л, а в водном растворе – 0,02 моль/л. В воде пикриновая кислота имеет степень диссоциации, равную 0,164.
- 65.** Определить молярность йода в равновесных растворах, полученных при добавлении к 400 мл раствора йода в эфире, содержащего 1,554 г йода, 300 мл раствора йода в глицерине, содержащего 2,483 г йода. Коэффициент распределения йода между глицерином и эфиром равен 0,21.
- 66.** Раствор йода в хлороформе, содержащий 19,63 г йода в 1 л, находится в равновесии с раствором йода в воде, содержащим 0,1524 г йода в 1 л. Температура раствора 25°C. Какова растворимость йода в хлороформе, если растворимость йода воде равна 0,34 г/л?
- 67.** 0,2 моля спирта смешали с 100 мл четыреххлористого углерода и 200 мл воды. Определите концентрации растворов этилового спирта в четыреххлористом углероде и воде. Коэффициент распределения этилового спирта между четыреххлористым углеродом и водой равен 0,0244.
- 68.** Какое количество валериановой кислоты можно извлечь из 100 мл раствора кислоты в спирте, полученного действием перманганата калия на амиловый спирт. Раствор содержит 3,7 г кислоты. Экстрагентом служит диэтиловый эфир объемом 30 мл? Коэффициент распределения валериановой кислоты равен 0,043.
- 69.** Рассчитайте, какое количество *n*-толуидина можно извлечь из 100 мл водного слоя дистиллята, полученного при перегонке *n*-толуидина с водяным паром. Содержание *n*-толуидина в дистилляте 1,5 г. Экстрагентом служит бензол объемом 40 мл. Коэффициент распределения равен 0,0183?
- 70.** 100 мл водного раствора, содержат 8 г фенола. В качестве экстрагентов взяли хлороформ ($K = 0,081$), амиловый спирт ($K = 0,0666$), толуол ($K = 0,11$). Объем каждого растворителя равен 50 мл. Определите, какой из растворителей более эффективен в качестве экстрагента, и какое количество фенола можно извлечь экстракцией каждым из растворителей.
- 71.** Рассчитайте, какое количество $HgBr_2$ можно извлечь из 200 мл 0,01 М водного раствора с помощью 400 мл бензола с помощью одно-, двух- и трёхкратной

экстракцией. Коэффициент распределения HgBr_2 между водой и бензолом равен 0,893.

72. Определить, сколько воды потребуется для извлечения уксусной кислоты из 500 мл её раствора в амиловом спирте, содержащего 0,1 моль кислоты, если концентрация её в водном растворе должна быть доведена до 0,05 моль/л. Коэффициент распределения CH_3COOH между амиловым спиртом и водой равен 0,914.

73. Рассчитайте, какое количество фенилуксусной кислоты можно извлечь из 100 мл водного раствора, полученного при синтезе фенилуксусной кислоты с помощью 2-кратной экстракции. Содержание кислоты в растворе 2,5 г. В качестве экстрагентов взяли хлороформ ($K = 0,09$), толуол ($K = 0,28$). Объём каждого растворителя равен 40 мл. Определите, какой из названных растворителей является лучшим экстрагентом?

74. ПДК фенола в воде $0,5 \text{ кг}/\text{м}^3$. Начальное содержание фенола в отработанных водах равно $8 \text{ кг}/\text{м}^3$. Исходный объём воды 10 м^3 . Возможно ли повторное использование отработанных вод, если провести 4-кратную обработку этих вод бензолом, и для этого каждый раз использовать по 1 м^3 свежего экстрагента? В системе вода – бензол коэффициент распределения фенола равен 0,20.

75. При 25°C растворимость йода в воде равна $0,34 \text{ г}/\text{л}$. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 592. Какое количество йода останется в 200 мл водного раствора, после взбалтывания его с 150 мл сероуглерода?

76. Необходимо извлечь 30% лимонной кислоты из 45 мл раствора кислоты в эфире. Сколько для этого необходимо взять воды в качестве экстрагента при трёхкратной экстракции, если коэффициент распределения кислоты между водой и эфиром равен 153?

77. Необходимо извлечь 50% уксусной кислоты из 250 мл водного раствора. Сколько для этого необходимо взять эфира в качестве экстрагента при однократной экстракции, если коэффициент распределения между водой и эфиром равен 1,86.

78. Необходимо извлечь 65% йода из 350 мл водного раствора. Сколько для этого необходимо взять четыреххлористого углерода в качестве экстрагента при однократной экстракции, если коэффициент распределения между четыреххлористым углеродом и водой равен 85,5.

79. Сколько йода можно извлечь из 0,7 л водного раствора содержащего 0,13 г йода, с помощью 55 мл четыреххлористого углерода, если коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0124?

80. Необходимо извлечь 35% SO_2 из 1 л раствора SO_2 в хлороформе. Сколько для этого необходимо взять воды в качестве экстрагента при двухкратной экстракции, если коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом равен 0,954.

Тема 2. Растворы – физико-химические системы. Коллигативные свойства растворов.

2.1. Растворимость

Пример 1. Определение растворимости вещества.

Вычислите растворимость BaCl_2 в воде при 0°C , если при этой температуре в 13,1 г раствора содержится 3,1 г BaCl_2 .

Решение.

Растворимость (или коэффициент растворимости) выражают массой вещества (г), которое можно растворить в 100 г растворителя при данной температуре. Масса раствора BaCl_2 13,1 г. Следовательно, масса растворителя 10 г. Т.о. растворимость BaCl_2 при 0°C равна $100 \cdot 3,1 / 10 = 31$ г.

Пример 2. Определение массы растворенного вещества, выделяющегося при кристаллизации раствора.

Растворимость AlCl_3 при 0°C равна 44,9 г, а при 80°C – 48,6 г.

Какова масса соли, выпадающей в осадок, если при 540,0 г раствора хлорида алюминия охладить от 80 до 0°C ?

Решение.

Масса раствора AlCl_3 равна: а) при 80°C $100 + 48,6 = 148,6$ г; б) при 0°C $100 + 44,9 = 144,9$ г. При охлаждении 148,6 г раствора хлорида алюминия в осадок выпадает $148,6 - 144,9 = 3,7$ г AlCl_3 .

Если охладить 540 г раствора AlCl_3 , то в осадок выпадает:

$$x = \frac{540,0 \cdot 3,7}{148,6} = 13,4 \text{ г} (\text{AlCl}_3)$$

Пример 3. Определение массы газа в растворе по его растворимости.

Сколько хлороводорода растворится в 100 л воды при 40°C и давлении 98625 Па, если растворимость HCl при этой температуре (и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па) составляет 386 м³ на 1 м³ воды?

Решение.

Определяем объём HCl , содержащегося в 100 л воды при 40°C и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па:

$$1000 \text{ л} \text{H}_2\text{O} — 386 \text{ м}^3$$

$$100 \text{ л} \text{H}_2\text{O} — x \text{ м}^3 \quad x = \frac{100 \cdot 386}{1000} = 38,6 \text{ м}^3$$

Массу HCl вычисляем по уравнению Менделеева – Клайперона;

$M(\text{HCl}) = 36,46$ г/моль. Тогда:

$$m = \frac{pVM}{RT} = \frac{98625 \cdot 38,6 \cdot 36,46}{8,3144 \cdot 10^3 \cdot 313} = 53,4 \text{ кг.}$$

Пример 4. Определение состава газовой смеси по растворимости газов.

Газовая смесь, содержащая 21% O_2 и 79% N_2 , пропущена через воду при 0°C и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па. Вычислите объёмные доли ϕ газовой смеси, рас-

творённой в воде, если растворимость кислорода и азота в воде при этой температуре и давлении соответственно равна 0,049 и 0,0236 м³ на 1 м³ воды.

Решение.

Согласно закону Генри растворимость (P) газа в воде пропорциональна его парциальному давлению в смеси. Определим парциальное давление газов в смеси:

$$p_{O_2} = 1,0133 \times 10^5 \times 0,21 = 0,2128 \times 10^5 \text{ Па};$$
$$p_{N_2} = 1,0133 \times 10^5 \times 0,79 = 0,8005 \times 10^5 \text{ Па}.$$

Учитывая парциальные давления, определяем растворимость газов:

$$P_{O_2} = \frac{0,048 \cdot 0,2128 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = 0,0104 \text{ м}^3;$$

$$P_{N_2} = \frac{0,0236 \cdot 0,2128 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = 0,0189 \text{ м}^3.$$

Общий объём азота и кислорода; $0,0104 + 0,0189 = 0,0293 \text{ м}^3$. Тогда объёмная доля газов в смеси составит (%):

$$\phi_{O_2} = 0,0104 \times 100 / 0,0293 = 35,49; \quad \phi_{N_2} = 100,00 - 35,49 = 64,51.$$

Задачи для самостоятельного решения

81. При 100°C коэффициент растворимости хлорида кальция CaCl₂ в воде равен 158 г на 100 г воды. Расчитайте, какая масса хлорида кальция при этой температуре содержится в 1,35 кг раствора соли? Ответ: 827,8 г

82. При 0°C 50 г раствора содержат 3,44 г сульфата калия K₂SO₄. Вычислите массовую долю соли и его коэффициент растворимости при данных условиях. Ответ: 6,88%; 7,40 г.

83. 500 г раствора хлорида кобальта при 20°C содержат 173 г соли. Определите массовую долю CoCl₂ и растворимость. Ответ: 34,6%; 52,7 г.

84. Какая масса сульфата меди выпадет в осадок, если охладить 825 г раствора от 100 до 20°C, если растворимость CuSO₄ при 20 °C и 100 °C равна соответственно 20,2 и 77 г? Ответ: 264,7 г.

85. В 100 г растворителя при 100°C содержится 155 г соли K₂CO₃, а при 0°C 111 г. Определите массу карбоната калия, выпавшего в осадок из 770 г насыщенного при 100°C раствора и охлаждённого до 0°C.

Ответ: 132,9 г

86. Растворимость соли при 90°C и 25°C соответственно составляет 42,7 и 6,9 г. Какую массу воды и соли надо взять, если при охлаждении насыщенного при 90°C раствора до 25°C выкристаллизовалось 200 г соли? Ответ: 558,7 г; 238,5 г

87. Какова масса диоксида углерода, содержащегося в 25 л H₂O, при 0°C и давлении $0,745 \times 10^5$ Па, если растворимость CO₂ в воде при этой температуре и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па равна 1,713 м³ на 1 м³ воды? Ответ: 62 г.

88. Растворимость хлора при 10°C и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па составляет 3,148 м³ на 1 м³ воды. Какой объём воды надо взять, чтобы растворить 250 г хлора при 10°C и давлении $1,5 \times 10^5$ Па? Ответ: 17,5 л.

89. Растворимость сероводорода при 20 °С и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па равна 2,91 л на 1 л воды. Вычислите массовую долю H_2S в полученном растворе.

Ответ: 0,4 %

90. Под каким давлением должен находиться диоксид углерода, чтобы при растворении его в воде получили раствор с массовой долей CO_2 1%? Коэффициент абсорбции CO_2 при 20 °С равен 0,878.

Ответ: $6,37 \times 10^5$ Па

91. Определите массовую долю HCl в растворе, полученном при растворении 4,9 л хлороводорода в 0,05 л воды при 18 °С и давлении $1,0 \times 10^5$ Па.

Ответ: 12,87 %

92. Каково массовая доля (%) водорода в растворе при 30 °С и давлении 965000 Па, если коэффициент абсорбции водорода водой при 30 °С составляет 0,017?

Ответ: 0,13 %

93. Газовая смесь, состоящая из водорода и оксида углерода (IV), растворена в воде при 10 °С и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па. Определите объёмные доли H_2 и CO_2 в газовой смеси, растворённой в воде, если коэффициенты абсорбции H_2 и CO_2 соответственно равны 0,0199 и 1,194.

Ответ: 1,09; 98,91 %

94. В воде при 20 °С и общем давлении $2,5 \times 10^5$ Па растворена газовая смесь, состоящая из O_2 , N_2 и Cl_2 . Объёмные доли этих газов в смеси соответственно равны 15, 25 и 60 %. Растворимость газов в 1 м³ воды (м³): $P_{\text{O}_2} = 0,031$; $P_{\text{N}_2} = 0,016$; $P_{\text{Cl}_2} = 2,299$. Определите объёмные доли газов в газовой смеси, растворённой в воде.

Ответ: 0,23; 0,27, 99,5 %

2.2. Энергетика растворения

Пример 1. Определение теплоты растворения вещества.

При растворении 8 г хлорида аммония в 29 г воды температура понизилась на 2 °С. Вычислите теплоту растворения NH_4Cl в воде, принимая удельную теплоёмкость полученного раствора равной теплоёмкости воды 4,1870 Дж/(г·К).

Решение:

Теплота растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ – количество теплоты, поглощающейся (или выделяющейся) при растворении 1 моль вещества в таком объёме растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменения теплового эффекта. Теплота растворения имеет отрицательные значения, если при растворении теплота поглощается, и положительные, если теплота выделяется.

Количество теплоты, выделяемое при нагревании или охлаждении тела, равно:

$$Q = cm\Delta T,$$

где c – удельная теплоёмкость вещества, Дж/(г·К);

m – масса вещества, г; ΔT – изменение температуры.

При растворении 8 г NH_4Cl в 291 г воды поглощается следующее количество теплоты: $Q = 4,187 \cdot 291 (-2) = -2435,1$ Дж.

Для определения теплоты растворения NH_4Cl составляем пропорцию, $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,49$ г /моль:

$$8 \text{ г} \quad \text{NH}_4\text{Cl} \quad - \quad (-2435,1) \text{ Дж}$$

$$53,49 \text{ г} \quad \text{NH}_4\text{Cl} \quad - \quad x \text{ Дж} \quad X = \frac{53,49(-2435,1)}{8} = -16,282 = -16,3 \text{ кДж.}$$

Следовательно, $\Delta H_{\text{раств}} = -16,3$ кДж/моль.

Пример 2. Определение теплоты гидратации вещества.

При растворении 52,06 г BaCl_2 в 400 моль H_2O выделяется 2,16 кДж теплоты, а при растворении 1 моль $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в 400 моль H_2O поглощается 18,49 кДж теплоты. Вычислите теплоту гидратации безводного BaCl_2 .

Решение:

Теплота гидратации $\Delta H^\circ_{\text{гидр}}$ – теплота, выделяемая при взаимодействии 1 моль растворяющегося вещества с растворителем – водой. Процесс растворения безводного BaCl_2 можно представить следующим образом:

а) гидратация безводной соли BaCl_2



б) растворение образовавшегося гидрата



Количество теплоты ΔH° , выделяющееся при растворении безводного BaCl_2 , равно алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{гидр}} + \Delta H^\circ_{\text{раст.}}; \Delta H^\circ_{\text{гидр}} = \Delta H^\circ - \Delta H^\circ_{\text{раст.}}$$

Для вычисления теплоты гидратации безводного хлорида бария надо определить теплоту растворения BaCl_2 для тех же условий, что и для $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, т.е. для 1 моль BaCl_2 (раствор в обоих случаях должен иметь одинаковую концентрацию); $M_{\text{BaCl}_2} = 208,25$ г/моль:

52,06 г BaCl_2 – 2,16 кДж

$$208,25 \text{ г } \text{BaCl}_2 - x \text{ кДж} \quad x = \frac{208,25 \cdot 2,16}{52,06} = 8,64 \text{ кДж.}$$

Следовательно, $\Delta H^\circ_{\text{раст.}} = 8,64$ кДж/моль;

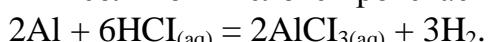
$$\Delta H^\circ_{\text{гидр}} = 8,64 - (-18,49) = 27,13 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. Вычисление теплового эффекта реакции растворения.

Рассчитайте тепловой эффект реакции растворения алюминия в разбавленной соляной кислоте, если стандартные теплоты образования реагирующих веществ равны (кДж/моль): $\Delta H^\circ_{\text{HCl}(\text{aq})} = -167,5$; $\Delta H^\circ_{\text{AlCl}_3(\text{aq})} = -672,3$.

Решение:

Реакция растворения Al в соляной кислоте протекает по уравнению



Тепловой эффект реакции растворения равен:

$$\Delta H^\circ_{298} = 2\Delta H^\circ_{\text{AlCl}_3(\text{aq})} - 6\Delta H^\circ_{\text{HCl}(\text{aq})} = 2(-672,3) - (-167,5)6 = -339,6 \text{ кДж.}$$

Пример 4. Определение возможности протекания реакции растворения по значению энергии Гиббса.

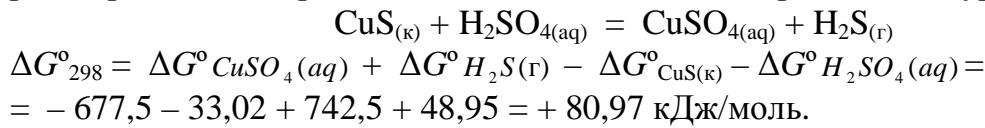
Будет ли растворяться сульфид меди в разбавленной серной кислоте, если энергия Гиббса реагирующих веществ равна (кДж/моль):

$$\Delta G^\circ_{\text{CuS}(\text{k})} = -48,95; \quad \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})} = -742,5;$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CuSO}_4(\text{aq})} = -677,5, \quad \Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{S}(\text{г})} = -33,02.$$

Решение:

Для ответа на вопрос задачи необходимо подсчитать ΔG°_{298} реакции. Реакция растворения CuS в разбавленной H_2SO_4 могла бы протекать по уравнению:



Так как $\Delta G^\circ > 0$, реакция невозможна, т.е. CuS не будет растворяться в разбавленной H_2SO_4 .

Задачи для самостоятельного решения

95. В 545 г раствора нитрата бария при $20^\circ C$ содержится 45 г соли. Вычислите растворимость $Ba(NO_3)_2$ в воде этой температуре. Ответ: 9 г.

96. Высчитайте теплоту растворения хлорида натрия $NaCl$, если при растворении в воде 23,38 г $NaCl$ поглощается 2,14 кДж теплоты. Ответ: 5,35 кДж/моль

97. Какое количество теплоты выделится при растворении в воде 225 г гидроксида натрия $NaOH$, если теплота растворения $NaOH$ в воде равна 41,6 кДж/моль?

Ответ: -234 кДж

98. При растворении 25 г хлорида калия KCl в 1 л H_2O температура понизилась на $1,5^\circ$. Вычислите теплоту растворения KCl в воде, если удельная теплоёмкость полученного раствора равна 4,18 кДж/(г·К). Ответ: 18,7 кДж

99. Какую массу нитрата аммония NH_4NO_3 надо растворить в 0,2 л воды, чтобы понизить температуру на 5° ? Термоплота растворения NH_4NO_3 равна -26,32 кДж/моль. Удельная теплоемкость полученного раствора равна 3,77 Дж/(г·К).

Ответ: 11,46 г

100. На сколько градусов повысится температура, если в 250 мл воды растворить 6 г карбоната натрия Na_2CO_3 ? Термоплота растворения Na_2CO_3 в воде равна 25,6 кДж/моль. Удельную теплоёмкость раствора принять равной 4,174 Дж/(г·К). Ответ: $1,38^\circ C$

101. При растворении 4,0 г сульфата меди $CuSO_4$ в 0,2 л воды температура повысилась на 2° . Вычислите теплоту гидратации $CuSO_4$, если теплота растворения кристаллогидрата сульфата меди $CuSO_4 \times 5H_2O$ равна -11,72 кДж/моль. Удельная теплоёмкость раствора равна 4,18 Дж/(г·К).

Ответ: -78,44 кДж/моль

102. При растворении 38,1 г кристаллогидрата сульфата магния $MgSO_4 \times 6H_2O$ в 7208 г H_2O поглощается 70 Дж теплоты. Рассчитайте теплоту гидратации сульфата магния $MgSO_4$, если теплота растворения 1 моль $MgSO_4$ в 400 моль воды равна 84,94 кДж/моль. Ответ: -85,36 кДж/моль

103. Рассчитайте теплоту растворения безводного сульфита натрия Na_2SO_3 в воде, если при растворении 1 моль кристаллогидрата сульфита натрия $Na_2SO_3 \times 7H_2O$ в 800 моль воды поглощается 46,86 кДж теплоты. Термоплота гидратации Na_2SO_3 равна 58,16 кДж/моль. Ответ: -11,3 кДж/моль

104. На сколько градусов повысится температура при растворении 1 моль сульфата цинка $ZnSO_4$ в 400 моль воды H_2O , если теплота растворения 1 моль кристаллогидрата сульфата цинка $ZnSO_4 \times 7H_2O$ в 400 моль равна -17,70

кДж/моль? Теплота гидратации безводного сульфата цинка равна 95,27 кДж/моль. Теплоёмкость раствора равна 4,19 Дж/(г·К). Ответ: 2,56°C

105. Определите теплоту гидратации гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 , если при растворении 14,2 г Na_2HPO_4 в 7208 г воды выделяется 2,36 кДж теплоты, а при растворении 35,8 г кристаллогидрата гидрофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ в том же количестве воды поглощается 9,51 кДж теплоты.

Ответ: -118,7 кДж/моль

106. Определите тепловой эффект реакции растворения натрия Na в воде, если $\Delta H_{\text{NaOH(aq)}} = -469,93$ кДж/моль. Ответ: -368,2 кДж

107. Каким тепловым эффектом будет сопровождаться растворение железа Fe в разбавленной соляной кислоте, если стандартные теплоты образования $\text{HCl}_{\text{(aq)}}$ и $\text{FeCl}_2_{\text{(aq)}}$ соответственно равны -167,5 и -422,9 кДж/моль?

Ответ: -87,9 кДж/моль

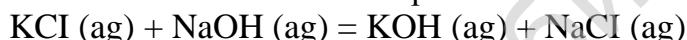
108. Вычислите изменение величины энергии Гиббса для системы $\text{NH}_3_{\text{(г)}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{(ж)}} = \text{NH}_4\text{OH}_{\text{(aq)}}$ если $\Delta G^\circ \text{NH}_4\text{OH}_{\text{(aq)}} = -263,8$ кДж/моль.

Ответ: -8,66 кДж/моль

109. Будет ли растворяться сульфат бария BaSO_4 в разбавленной соляной кислоте HCl, если величина энергии Гиббса реагирующих веществ равна (кДж/моль): $\Delta G^\circ_{\text{BaSO}_4 \text{ 1к}} = -1353,1$; $\Delta G^\circ_{\text{HCl(aq)}} = -131,3$; $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (aq)}} = -742,5$; $\Delta G^\circ_{\text{BaCl}_2 \text{ (aq)}} = -823,1$.

110. Вычислите изменение энтропии реакции растворения калия K в воде, если $S^\circ_{\text{KOH(ba)}} = 92,21$ Дж/(моль·К). Ответ: 46,6 Дж(моль·К)

111. Каково изменение энтропии системы



если $S^\circ_{\text{KCl(ag)}} = 157,85$; $S^\circ_{\text{NaOH(ag)}} = 49,74$; $S^\circ_{\text{KOH(ag)}} = 92,11$;

$S^\circ_{\text{NaCl(ag)}} = 115,56$ Дж/(моль·К) Ответ: 0,09 Дж/(моль·К)

2.3. Осмотическое давление

разбавленных растворов неэлектролитов

Пример 1. Вычисление осмотического давления растворов.

Вычислите осмотическое давление раствора, содержащего в 1,4 л 63 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при 0°C.

Решение:

Осмотическое давление раствора определяют согласно закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм}} = nRT/V,$$

где n – количество растворённого вещества, моль;

V – объём раствора, м^3 ;

R – молярная газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/(моль·К).

В 1,4 л раствора содержится 63 г глюкозы, молярная масса которой равна 180,16 г/моль. Следовательно, в 1,4 л раствора содержится

$$n = 63/180, 16 = 0,35 \text{ моль глюкозы.}$$

Осмотическое давление этого раствора глюкозы:

$$p_{\text{осм}} = \frac{0,35 \cdot 8,3144 \cdot 273}{1,4 \cdot 10^{-3}} \text{Н/м}^2 = 5,67 \times 10^5 \text{ Па.}$$

Пример 2. Определение молекулярной массы неэлектролита по осмотическому давлению раствора.

Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, если в 5 л раствора содержится 2,5 г неэлектролита. Осмотическое давление этого раствора равно $0,23 \times 10^5$ Па при 20°C.

Решение:

Заменив p выражением m/M , где m – масса растворенного вещества, а M – его молярная масса, получим

$$P_{\text{осм}} = mRT/(MV).$$

Отсюда молярная масса растворенного вещества равна

$$M = mRT/(p_{\text{осм}}V) = \frac{2,5 \cdot 8,3144 \cdot 293}{0,23 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 52,96 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, молярная масса неэлектролита равна 52,96.

Задачи для самостоятельного решения

112. В литре раствора содержится 0,2 моль неэлектролита: а) при 0°C; б) при 18°C. Вычислите его осмотическое давление. Ответ: $4,54 \times 10^5$; $4,84 \times 10^5$ Па

113. Раствор неэлектролита, содержит $1,52 \times 10^{23}$ молекул в 0,5 л раствора. Рассчитайте его осмотическое давление при 0 и при 30°C.

Ответ: $11,35 \times 10^5$; $12,6 \times 10^5$ Па

114. Раствор неэлектролита, содержит 90,08 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 4 л раствора при 27°C. Определите его осмотическое давление. Ответ: $3,12 \times 10^5$ Па

115. Раствор, содержит в 1 л 18,4 г глицерина $C_3H_8O_3$. Найдите его осмотическое давление при 0°C. Ответ: $4,54 \times 10^5$ Па

116. Каково осмотическое давление раствора, в 1 л которого при 25°C содержит 6,84 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ и 1,38 г этилового спирта C_2H_5OH ?

Ответ: $12,39 \times 10^4$ Па

117. Какая масса сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ содержится в 1 л раствора, если при 0°C осмотическое давление данного раствора сахара равно $3,55 \times 10^5$ Па? Ответ: 53,5 г

118. Вычислите молекулярную массу неэлектролита и рассчитайте, при какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего 18,6 г анилина $C_6H_5NH_2$ в 3 л раствора, достигнет $2,84 \times 10^5$ Па при 20°C. Ответ: 513,1 К

119. Вычислите молекулярную массу неэлектролита, если осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 3,2 г неэлектролита, равно $2,42 \times 10^5$ Па при 20°C. Ответ: 32,2

120. Какая масса неэлектролита должна содержаться в 1 л раствора, чтобы раствор при 20°C имел осмотическое давление, равное $4,56 \times 10^5$ Па? Молекулярная масса неэлектролита равна 123,11. Ответ: 23,04 г

121. Какова молекулярная масса неэлектролита, если в 0,5 л раствора содержится 2 г неэлектролита и раствор при 0°C имеет осмотическое давление, равное $0,51 \times 10^5$ Па?

Ответ: 178,0

122. Найдите формулу маннита, если массовые доли углерода, водорода и кислорода входящего в его состав, соответственно равны 39,56; 7,69 и 52,75%, а осмотическое давление раствора, содержащегося в 1 л 72 г маннита, равно $9,00 \times 10^5$ Па при 0°C.

Ответ: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$

123. Какую массу метилового спирта CH_3OH должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и его раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Ответ: 1,6 г

124. Определите, будут ли при одной и той же температуре изотоническими (с одинаковым осмотическим давлением) водные растворы сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, если массовые доли этих веществ в растворах 3 %. Плотности растворов принять равными 1.

125. Какая масса анилина содержится в 1 л раствора, если раствор, содержащий 3,2 г CH_3OH в 1 л воды при 18 °C, изотоничен с раствором анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$?

Ответ: 9,3 г

126. Какова молярная концентрация раствора, если осмотическое давление раствора, объём которого 3 л при 10°C равно $1,2 \times 10^5$ Па?

Ответ: 0,05 моль/л

2.4. Давление пара разбавленных растворов неэлектролитов.

Первый закон Рауля

Пример 1. Вычисление давления пара растворителя над раствором.

Вычислите давление пара над раствором, содержащим 34,23 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, в 45,05 г воды при 65°C, если давление паров воды при этой температуре равно $2,5 \times 10^4$ Па.

Решение:

Давление пара над раствором нелетучего вещества в растворителе всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором согласно закону Рауля выражается соотношением

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N+n},$$

где p_0 – давление пара над чистым растворителем; p – давление пара растворителя над раствором; n – количество растворённого вещества, моль;

N – количество растворителя, моль.

$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,30$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$ г/моль.

Количество растворённого вещества и растворителя:

$n = 34,23/342,30 = 0,1$ моль; $N = 45,05/18,02 = 2,5$ моль.

$$p = p_0 - p_0 \frac{n}{N+n} = 2,5 \times 10^4 - 2,5 \times 10^4 \frac{0,1}{2,5+0,1} = 2,5 \times 10^4 - 2,5 \times 10^4 \times 0,0385 = \\ = 2,5 \times 10^4 - 0,096 \times 10^4 = 2,4 \times 10^4 \text{ Па.}$$

Пример 2. Вычисление молекулярной массы неэлектролита по относительному понижению давления пара растворителя над раствором.

Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворённого в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над

раствором на 52,37 Па при 40°C. Давление водяного пара при этой температуре равно 7375,9 Па.

Решение:

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N+n}.$$

Находим: $N = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 785/18,02 = 43,56$ моль; $n = m_x/M_x = 28,5/M_x$, здесь m_x – масса неэлектролита, молярная масса которого M_x г/моль.

$$\frac{52,37}{7375,9} = \frac{28,5/M_x}{43,56 + 28,5/M_x}; 0,309M_x + 0,202 = 28,5;$$

$$0,309M_x = 28,298; M_x = 91,58 \text{ г/моль.}$$

Молекулярная масса неэлектролита равна ~ 92.

Задачи для самостоятельного решения

127. Какую массу сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ следует растворить в 800 г воды, чтобы получения раствора, давление пара которого на 33,3 Па меньше давления пара воды? Давление пара воды при 30°C составляет 4245,2 Па. Вычислите массовую долю (%) сахара в растворе.

Ответ: 13,0%

128. Какое количество неэлектролита надо растворить в 50 моль эфира, чтобы понизить давление пара при данной температуре на 2666 Па? Давление пара эфира при 30°C равно $8,64 \times 10^4$ Па.

Ответ: 1,6 моль

129. Вычислите молекулярную массу сероуглерода, если понижение давления пара над раствором, содержащим 0,4 моль анилина в 3,04 кг сероуглерода, при некоторой температуре равно 1003,7 Па. Давление пара сероуглерода при той же температуре $1,0133 \times 10^5$ Па.

Ответ: 76,0

130. При некоторой температуре давление пара над раствором, содержащим 62 г фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в 60 моль эфира, равно $0,507 \times 10^5$ Па. Найдите давление пара эфира этой некоторой температуре

Ответ: $0,51 \times 10^5$ Па

131. Вычислите давление пара раствора, содержащего 50 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ в 900 г воды. Давление пара воды при 50°C равно 12334 Па.

Ответ: $1,21 \times 10^4$ Па

132. Давление пара воды при 100°C равно $1,0133 \times 10^5$ Па. Определите давление пара растворителя над раствором, содержащим $1,212 \times 10^{23}$ молекул неэлектролита в 100 г воды при 100°C.

Ответ: $0,98 \times 10^5$ Па

133. Рассчитайте молекулярную массу эфира, если давление пара раствора, содержащего 155 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ в 201 г эфира, при некоторой температуре равно 42900 Па. Давление пара эфира при этой температуре равно 86380 Па.

Ответ: 122,6

134. Какое количество воды приходится на 1 моль растворённого вещества в растворе, если давление пара водного раствора неэлектролита при 80°C равно 33310 Па? Давление пара при этой температуре равно 47375 Па.

Ответ: 2,4 моль

135. Определите давление водяного пара над раствором, содержащим 34,2 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды при этой температуре. Давление водяного пара при $65^{\circ}C$ равно 25003 Па.

Ответ: $2,45 \times 10^4$ Па

136. Давление водяного пара над раствором 27 г глюкозы в 108 г воды при $100^{\circ}C$ равно $98775,3$ Па. Вычислите молекулярную массу глюкозы.

Ответ: 180

137. Рассчитайте, каково соотношение между числом молей растворённого вещества и растворителя в растворе и определите массовую долю (%) глюкозы в водном растворе, если величина понижения давления пара составляет 5% от давления пара чистого растворителя?

Ответ: 34,5% ; 19:1

138. В каком объёме воды следует растворить 16 г метилового спирта для получения раствора, давление пара которого составляет 1200 Па при $10^{\circ}C$? Давление пара воды при той же температуре составляет 1227,8 Па. Вычислите массовую долю (%).

Ответ: 389,0 г; 4,0%

139. Вычислите давление водяного пара, если массовая доля мочевины в растворе 10%. Давление пара воды при $100^{\circ}C$ равно $1,0133 \times 10^5$ Па.

Ответ: $0,98 \times 10^5$ Па

140. Найдите молекулярную массу неэлектролита, если давление пара над раствором 10,5 г неэлектролита в 200 г ацетона равно 21854,40 Па. Давление пара ацетона $(CH_3)_2CO$ при этой температуре равно 23939,35 Па.

Ответ: 32,0

141. Рассчитайте молекулярную массу неэлектролита, если при $20^{\circ}C$ давление водяного пара над раствором равно 1399,40 Па. Массовая доля неэлектролита в водном растворе 63%. Давление паров воды при данной температуре равно 2335,42 Па.

Ответ: 46,0

2.5. Температура замерзания и кипения растворов неэлектролитов. Второй закон Рауля

Пример 1. Определение температуры кипения и замерзания раствора неэлектролита.

Определите температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $C_6H_5NO_2$ в 10 г бензола. Эбулиоскопическая и криоскопическая константы бензола соответственно равны 2,57 и $5,1^{\circ}C$. Температура кипения чистого бензола $80,2^{\circ}C$, температура замерзания – $-5,4^{\circ}C$.

Решение.

По закону Рауля следует, что

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{K_k \cdot 1000g}{GM_r}; \quad \Delta t_{\text{кип}} = \frac{K_o \cdot 1000g}{GM_r},$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ и $\Delta t_{\text{кип}}$ – соответственно понижение температуры замерзания и повышение температуры раствора; K_k и K_o – соответственно криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя; g – масса растворённого вещества, г; G – масса растворителя, г; M_r – молекулярная масса растворённого вещества; $M_r(C_6H_5NO_2) = 123,11$.

Повышение температуры кипения раствора нитробензола в бензоле :

$$\Delta t_{\text{кип}} = \frac{2,57 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 2,09 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Температура кипения раствора: $t_{\text{кип}} = 80,2 + 2,09 = 82,29 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Понижение температуры замерзания раствора нитробензола в бензole:

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{5,1 \cdot 1000 \cdot 1}{10 \cdot 123,11} = 4,14 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Температура замерзания раствора: $\Delta t_{\text{зам}} = 5,4 - 4,14 = 1,26 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример 2. Вычисление молекулярной массы неэлектролита по повышению температуры кипения раствора.

Раствор камфоры массой 0,552 г в 17 г эфира кипит при температуре на 0,461 $^{\circ}\text{C}$ выше, чем чистый эфир. Эбулиоскопическая константа эфира 2,16 $^{\circ}\text{C}$. Определите молекулярную массу камфоры.

Решение.

Молекулярную массу камфоры определяем, пользуясь соотношением

$$M_r = \frac{K_s \cdot 1000 g}{\Delta t_{\text{кип}} G} = \frac{2,16 \cdot 1000 \cdot 0,552}{0,461 \cdot 17} = 155,14.$$

Молекулярная масса камфоры равна 155,14.

Задачи для самостоятельного решения

142. Массовая доля глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ равна 10%. Определите температуру кипения водного раствора глюкозы. $K_s(\text{H}_2\text{O}) = 0,516$ Ответ: 100,32 $^{\circ}\text{C}$

143. Рассчитайте молекулярную массу серы S в растворе, если раствор, содержащий 0,162 г серы в 20 г бензола C_6H_6 , кипит при температуре на 0,081 $^{\circ}\text{C}$ выше, чем чистый бензол. $K_s(\text{C}_6\text{H}_6) = 2,57$ Ответ: 256,0

144. Температура кипения эфира равна 35,60 $^{\circ}\text{C}$ и $K_s = 2,16 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите температуру кипения раствора 1 г нафталина C_{10}H_8 в 20 г эфира. Ответ: 35,44 $^{\circ}\text{C}$

145. Вычислите молекулярную массу неэлектролита, если раствор 1,05 г неэлектролита в 30 г воды замерзает при $-0,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $K_k(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ Ответ: 92,5

146. Определите температуру замерзания раствора неэлектролита, содержащего $2,02 \times 10^{23}$ молекул 1 л воды? $K_k(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ Ответ: $-0,62 \text{ }^{\circ}\text{C}$

147. Рассчитайте молекулярную массу камфоры, если понижение температуры замерзания раствора 0,052 г камфоры в 26 г бензола C_6H_6 равно 0,067 $^{\circ}\text{C}$.

$K_k(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,1$ Ответ: 152,2

148. Вычислите температуру замерзания раствора, который содержит 20 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 400 г воды. $K_k(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$ Ответ: $-0,27 \text{ }^{\circ}\text{C}$

149. $K_k(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$. Вычислите количество этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, которое необходимо прибавить на каждый килограмм воды для приготовления антифриза с точки замерзания $-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ответ: 502,8 г

150. Чистый ацетон CH_3COCH_3 кипит при 56,0 $^{\circ}\text{C}$. Раствор, состоящий из 9,2 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и 400 г ацетона, кипит при 56,38 $^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбулиоскопическую константу ацетона. Ответ: 1,52 $^{\circ}\text{C}$

151. $K_k(\text{H}_2\text{O}) = 1,85$. При какой температуре будет замерзать раствор, содержащий в 4 л H_2O 500 г этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$? Ответ: $-3,73 \text{ }^{\circ}\text{C}$

152. Раствор, содержащий 0,2 г некоторого вещества в 26 г бензола C_6H_6 , замерзает при температуре на $0,318\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже, чем чистый бензол. Массовые доли углерода, водорода и серы, входящих в состав вещества, соответственно равны 39,34, 8,20 и 52,46%. Определите формулу этого вещества. Ответ: $C_4H_{10}S_2$

153. Чему равна температура замерзания приготовленного антифриза, если для приготовления антифриза на 30 л взято 9 л глицерина $C_3H_5(OH)_3$? Плотность глицерина 1261 кг/м^3 . Ответ: $-7,6\text{ }^{\circ}\text{C}$

154. Массовая доля этилового спирта в водном растворе C_2H_5OH $\omega = 25\%$. При какой температуре будет замерзать этот раствор. Ответ: $-13,4\text{ }^{\circ}\text{C}$

155. Сколько атомов входит в состав молекулы иода I_n , находящегося в растворенном состоянии в растворе, состоящем из 9,2 г иода и 100 метилового спирта CH_3OH , который закипает при $65,0\text{ }^{\circ}\text{C}$? Температура кипения спирта $64,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, а его эбулиоскопическая константа $K_b = 0,84\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ответ: I_2

156. Температура замерзания чистого бензола C_6H_6 $5,40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Какая масса нафталина $C_{10}H_8$ находится в 8 кг бензола, если этот раствор замерзает при $3,45\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Ответ: 392 г

2.6. Растворы сильных электролитов

Пример 1. Вычисление изотонического коэффициента раствора сильного электролита по осмотическому давлению раствора.

Осмотическое давление 0,1 н. сульфата цинка $ZnSO_4$ при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $1,59 \times 10^5\text{ Па}$. Вычислите изотонический коэффициент этого раствора.

Решение.

Изотонический коэффициент i показывает, во сколько раз значения осмотического давления $p_{\text{осм}}$, повышения температуры кипения $\Delta t^{\circ}_{\text{кип}}$ (или понижения температуры замерзания $\Delta t^{\circ}_{\text{зам}}$), понижения давления пара растворителя Δp° для раствора электролита, найденные экспериментально, больше соответствующих значений ($\Delta p_{\text{осм}}$, $\Delta t^{\circ}_{\text{кип}}$, $\Delta t^{\circ}_{\text{зам}}$, Δp) для растворов неэлектролитов при той же молярной концентрации или молярности. Отклонение растворов электролитов от законов Вант-Гоффа и Рауля объясняется тем, что при растворении электролита в воде увеличивается общее число частиц, так как электролиты диссоциируют на ионы.

Значение изотонического коэффициента для растворов электролитов больше 1, а для растворов неэлектролитов равно 1. Осмотическое давление для растворов электролитов с учетом изотонического коэффициента равно:

$$p_{\text{осм}} = i \frac{nRT}{V}. \quad i = \frac{p_{\text{осм}}}{nRT} = \frac{1,59 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 8,3144 \cdot 273} = \frac{1,59 \cdot 10^2}{113,5} = 1,4.$$

Пример 2. Вычисление изотонического коэффициента по давлению пара растворителя над раствором.

Давление водяного пара над раствором 24,8 г хлорида калия KCl в 100 г воды H_2O при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $9,14 \times 10^4\text{ Па}$. Вычислите изотонический коэффициент, если давление водяного пара при этой температуре равно $1,0133 \times 10^5\text{ Па}$.

Решение.

Первый закон Рауля для электролитов выражается уравнением:

$$\frac{p_o - p}{p_o} = i \frac{n}{N+n},$$

$$M(KCl) = 74,56 \text{ г/моль}; n = 24,8/74,56 = 0,33 \text{ моль};$$

$$M(H_2O) = 18,02 \text{ г/моль}; N = 100/18,02 = 5,55 \text{ моль.}$$

Изотонический коэффициент равен:

$$i = \frac{(p_o - p)(N+n)}{p_o n} = \frac{(1,0133 \cdot 10^5 - 0,914 \cdot 10^5)(0,33 + 5,55)}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \frac{0,0993 \cdot 10^5 \cdot 5,88}{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,33} = \frac{0,584}{0,334} = 1,75.$$

Пример 3. Вычисление кажущейся степени диссоциации сильного электролита по значению изотонического коэффициента.

Изотонический коэффициент 0,2 н. раствора нитрата кальция $Ca(NO_3)_2$ равен 2,48. Вычислите кажущуюся степень диссоциации этого электролита.

Решение.

В случае сильных электролитов кажущуюся степень диссоциации определяют экспериментально, она всегда меньше истинной степени диссоциации, которая близка к единице. Степень диссоциации и изотонический коэффициент электролита связаны между собой соотношением $\alpha = \frac{i-1}{n-1}$,

где n – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы вещества.

При диссоциации $Ca(NO_3)_2$ образуется три иона. Кажущаяся степень диссоциации этого электролита равна

$$\alpha = \frac{2,48-1}{3-1} = 1,48/2 = 0,74 \text{ (или 74%).}$$

Пример 4. Вычисление степени диссоциации электролита по осмотическому давлению его раствора.

Рассчитайте кажущуюся степень электролитической диссоциации хлорида лития $LiCl$ в 0,1 н. растворе соли, если раствор изотоничен с 0,19 М раствором сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ при 0°C.

Решение.

Мольная масса сахара равна 342,3 г/моль. Осмотическое давление 0,19 М раствора сахара равно $p_{osm} = \frac{mRT}{M_r V} = \frac{342,3 \cdot 0,19 \cdot 8,3144 \cdot 273}{342,3 \cdot 10^{-3}} \text{ H/m}^2 = 4,31 \cdot 10^5 \text{ Па.}$

$M(LiCl) = 42,39 \text{ г/моль.}$ По осмотическому давлению определяем изотонический коэффициент раствора $LiCl$:

$$i = \frac{p_{osm} V}{nRT} = \frac{4,31 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 42,39}{4,239 \cdot 8,3144 \cdot 273} = 1,9.$$

Кажущаяся степень диссоциации в 0,1 н. $LiCl$ равна

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,9-1}{2-1} = \frac{0,9}{1} = 0,9 \text{ (или 90%).}$$

Задачи для самостоятельного решения

157. Температура раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ 50°C, а плотность 1230 кг/м³. Найдите изотонический коэффициент 9×10^{-4} н. раствора нитрата калия KNO_3 , если этот раствор изотоничен с водным раствором сахара, в котором массовая доля $C_{12}H_{22}O_{11}$ равна 50 %.

Ответ: 2,0

158. Чему равен изотонический коэффициент раствора хлорида кальция $CaCl_2$, если давление паров воды при 90°C равно 70101 Па? Давление водяного пара над раствором 66,6 г $CaCl_2$ в 90 г H_2O при этой же температуре равно 56690 Па.

Ответ: 1,78

159. Определите давление водяного пара над раствором бромида калия KBr при 50°C, если давление паров воды при 50°C равно 12334 Па и изотонический коэффициент раствора 178,5 г KBr в 900 г H_2O равен 1,7.

Ответ: $1,17 \times 10^4$ Па

160. Рассчитайте изотонический коэффициент раствора, который содержит 16,05 г нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ в 500 воды и кипит при 100,122°C.

Ответ: 1,92

161. Вычислите температуру замерзания водного раствора соляной кислоты HCl ($\omega = 6,8\%$), в котором изотонический коэффициент равен 1,66.

Ответ: $-6,15^\circ$

162. Сколько растворенных частиц содержится в 10^{-3} л раствора азотной кислоты HNO_3 , если изотонический коэффициент 1 н. раствора HNO_3 равен 1,03?

Ответ: $6,20 \times 10^{20}$

163. Чему равен изотонический коэффициент раствора, полученного при растворении 0,1 моль плавиковой кислоты HF в 1 л воды, если 15 % растворенных молекул распалось на ионы?

Ответ: 1,15

164. Вычислите изотонический коэффициент раствора хлорида магния $MgCl_2$, если кажущаяся степень диссоциации $MgCl_2$ в 0,1н. растворе равна 0,75.

Ответ: 2,5

165. Рассчитайте кажущуюся степень диссоциации и нитрата калия KNO_3 и хлорида калия KCl в 0,2 н. растворах, если изотонические коэффициенты растворов этих солей соответственно равны 1,78 и 1,81.

Ответ: 78%; 81%

166. Вычислите кажущуюся степень диссоциации хлорида магния $MgCl_2$ в водном растворе ($\omega = 0,5\%$) с плотностью 1000 кг/м³, если при 18°C осмотическое давление этого раствора равно $3,2 \times 10^5$ Па.

Ответ: 76%

167. Вычислите осмотическое давление раствора гидроксида натрия $NaOH$ при 10°C, если изотонический коэффициент 0,2 н. $NaOH$ равен 1,8.

Ответ: $8,47 \times 10^5$ Па

2.7. Буферные растворы. Буферная ёмкость

Пример 1. Вычисление pH буферного раствора.

1 л буферного раствора содержит 0,01 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,1 моль уксусной кислоты CH_3COOH . Найдите pH этого буферного раствора. Константа диссоциации уксусной кислоты равна $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \times 10^{-5}$.

Решение:

Буферными называют растворы, одновременно содержащие слабую кислоту и её соль (слабое основание и его соль) и обладающие свойством сохранять практически неизменной концентрацию ионов водорода при разбавлении, добавлении небольших количеств кислот или щелочей. Для любой слабой кислоты HA :

$$K_{\text{дис.кисл.}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} ; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл.}} [\text{HA}]}{[\text{A}^-]} .$$

При добавлении к раствору слабой кислоты раствора сильного электролита (соли этой кислоты) концентрация аниона A^- значительно возрастает за счёт диссоциации соли. Так как сильные электролиты диссоциируют практически полностью, то концентрацию аниона A^- можно считать равной концентрации соли: $[\text{A}^-] = [\text{соли}]$. Концентрацию недиссоциированной части слабой кислоты можно приравнять к общей концентрации кислоты, пренебрегая очень малой долей распавшихся молекул: $[\text{HA}] = [\text{кисл.}]$

$$\text{Отсюда: } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл.}} [\text{кисл.}]}{[\text{соли}]}$$

$$\text{Для нашей задачи: } [\text{H}^+] = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{0,01} = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = -\lg 1,75 \times 10^{-4} = 3,76$$

Ответ: 3,76

Пример 2. Вычисление концентрации ионов H^+ в буферном растворе при его разбавлении.

1 л буферного раствора содержит 0,1 моль хлорида аммония NH_4Cl и 0,01 моль гидроксида аммония NH_4OH . ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,77 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ в буферном растворе. Как изменится $[\text{H}^+]$ при разбавлении раствора в 100 раз?

Решение:

Рассуждая аналогично примеру 1, получим соотношение для вычисления концентрации гидроксид-ионов $[\text{OH}^-]$ в буферном растворе, содержащем слабое основание и его соль:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{осн.}} \frac{[\text{осн.}]}{[\text{соли}]} ; \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{соли}]}{K_{\text{осн.}} [\text{осн.}]} .$$

$$\text{Для нашей задачи: } [\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \cdot 0,1}{1,77 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01} = 0,56 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

При разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация каждого из компонентов уменьшается в 100 раз:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,001 \text{ моль/л}; \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = 0,0001 \text{ моль/л}.$$

$$\text{Тогда } [\text{H}^+] = \frac{10^{-14} \times 0,001}{1,77 \cdot 10^{-5} \times 0,0001} = \frac{10^{-17}}{1,77 \cdot 10^{-9}} = 0,56 \times 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Итак, при разбавлении буферного раствора в 100 раз концентрация ионов H^+ не меняется.

Ответ: $[\text{H}^+] = 0,56 \times 10^{-8}$ моль/л; концентрация $[\text{H}^+]$ не меняется.

Пример 3. Вычисление pH буферного раствора при добавлении сильной кислоты.

1 л формиатного буферного раствора содержит по 0,1 моль/л HCOONa и HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$). Определите, как изменится pH этого буферного раствора, после добавления к нему 0,01 моль HCl .

Решение:

Найдём концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH в исходном буферном растворе.

$$[\text{H}^+] = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,1} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \quad \text{pH} = -\lg 1,77 \times 10^{-4} = 3,75.$$

При добавлении к 1 л буферного раствора 0,01 моль HCl произойдет реакция, в результате которой концентрация HCOOH увеличится на 0,01 моль, т.е. будет равной $0,1 + 0,01 = 0,11$ моль/л, а концентрация HCOONa соответственно уменьшится на 0,01 моль: $0,1 - 0,01 = 0,09$ моль/л.

После прибавления к формиатному буферному раствору HCl получим:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,11}{0,09} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \quad \text{pH} = -\lg 2,16 \times 10^{-4} = 3,67.$$

Таким образом, при прибавлении сильной кислоты pH раствора уменьшилось на $3,75 - 3,67 = 0,08$ единиц.

Ответ: pH уменьшилось на 0,08

Пример 4. Вычисление буферной ёмкости раствора.

1 л формиатного буферного раствора содержит по 1 моль HCOONa и HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$). Рассчитайте буферную ёмкость раствора, по отношению к HCl и NaOH (B_{HCl} ; B_{NaOH}).

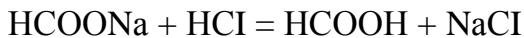
Решение:

Буферная ёмкость раствора характеризует способность буферного раствора поддерживать постоянное значение pH при добавлении кислоты или щелочи. Буферную ёмкость раствора выражают количеством кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы понизить или повысить pH раствора на единицу. Добавление к буферному раствору кислоты понижает, а добавление щелочи увеличивает pH раствора. Буферная ёмкость раствора тем больше, чем выше концентрация его компонентов.

Для исходного раствора:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{1} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} ; \quad \text{pH} = -\lg 1,77 \times 10^{-4} = 3,75.$$

При добавлении HCl к буферному раствору протекает реакция:



Через x моль обозначим буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте. Тогда при добавлении к 1 л раствора x моль HCl концентрация HCOOH увеличится до $(1 + x)$ моль/л, а концентрация HCOONa уменьшится до $(1 - x)$ моль/л.

При добавлении HCl в количестве, равном буферной ёмкости раствора, pH раствора понизится на единицу, т.е. будет равным 2,75. В этом случае

$$[\text{H}^+] = 1,78 \times 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{кисл}} [\text{кисл}]}{[\text{соли}]};$$

$$1,78 \cdot 10^{-3} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + x)}{1 - x}; \quad 1 - x = 0,1 (1 + x); \quad 1 - x = 0,1 + 0,1x; \quad 0,9 = 1,1x;$$

$$x = 0,818.$$

Т. о., буферная ёмкость раствора по отношению к HCl равна 0,818 моль/л.

При добавлении NaOH к буферному раствору протекает реакция:



Через y моль обозначим буферную ёмкость раствора по отношению к NaOH. При добавлении y моль гидроксида натрия к 1 л раствора концентрация соли увеличится до $(1 + y)$ моль/л; концентрация кислоты HCOOH уменьшится до $(1 - y)$ моль/л. При добавлении NaOH в количестве, равном буферной ёмкости раствора по отношению к NaOH, pH раствора увеличится на единицу и будет равным 4,75;

$$[\text{H}^+] = 1,78 \times 10^{-5} \text{ моль/л}. \quad 1,78 \cdot 10^{-5} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot (1 - y)}{(1 + y)}$$

$$0,1 (1 + y) = 1 - y; \quad 0,1 + 0,1y = 1 - y; \quad 1,1y = 0,9; \quad y = 0,818.$$

Буферная ёмкость раствора по отношению к NaOH также равна 0,818 моль/л.

Ответ: 0,818; 0,818

Задачи для самостоятельного решения

168. 1 л буферного раствора содержит 0,04 моль формиата натрия HCOONa и 0,06 моль муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,7 \times 10^{-4}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

169. 2 л буферного раствора содержат 0,06 моль формиата натрия HCOONa и 0,12 моль муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,7 \times 10^{-4}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

170. 1 л буферного раствора содержит 0,01 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,01 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора. Как отличается концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ в буферном растворе от концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ в 0,01 М растворе уксусной кислоты?

171. 2 л буферного раствора содержат 0,05 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,05 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора. Как отличается концентрация ионов водорода $[\text{H}^+]$ в буферном растворе от концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$ в 0,05 М растворе уксусной кислоты?

172. 1 л буферного раствора содержит 0,02 моль карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 0,2 моль гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора и раствора, полученного при разбавлении исходного в 10 раз.

173. 3 л буферного раствора содержат 0,25 моль карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и 2,5 моль гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора и раствора, полученного при разбавлении исходного в 100 раз.

174. 4 л буферного раствора содержат 0,005 моль формиата натрия HCOONa и 0,05 моль муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

175. 1 л буферного раствора содержит 0,002 моль формиата натрия HCOONa и 0,02 моль муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

176. 1 л буферного раствора содержит 0,01 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,1 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

177. 5 л буферного раствора содержат 0,05 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,5 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

178. 1 л буферного раствора содержит 0,03 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,15 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора и раствора, полученного при добавлении 0,02 моль HCl.

179. 2 л буферного раствора содержат 0,06 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,25 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора и раствора, полученного при добавлении 0,03 моль HCl.

180. В 600 мл воды растворили 2 г муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$) и 2 г формиата натрия HCOONa . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

181. В 1200 мл воды растворили 12 г муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$) и 8 г формиата натрия HCOONa . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

182. 1 л буферного раствора содержит 0,02 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,25 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора и растворов, полученных при добавлении 0,015 моль соляной кислоты HCl, при добавлении 0,015 моля гидроксида натрия NaOH .

183. 2 л буферного раствора содержат 0,035 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,35 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора и растворов, полученных

ных при добавлении 0,025 моль соляной кислоты HCl, при добавлении 0,15 моль гидроксида натрия NaOH.

184. Буферный раствор имеет pH = 2. Найдите соотношение концентраций муравьиной кислоты HCOOH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-4}$) и формиата натрия HCOONa, необходимое для получения данного буферного раствора.

185. Буферный раствор имеет pH = 3. Найдите соотношение концентраций муравьиной кислоты HCOOH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-4}$) и формиата натрия HCOONa, необходимое для получения данного буферного раствора.

186. Буферный раствор имеет pH = 5. Концентрация синильной кислоты HCN ($K_{дис} = 4,9 \times 10^{-10}$) равна 0,22 М. Найдите концентрацию цианида калия KCN в буферном растворе.

187. Буферный раствор имеет pH = 6. Концентрация синильной кислоты HCN ($K_{дис} = 4,9 \times 10^{-10}$) равна 0,12 М. Найдите концентрацию цианида калия KCN в буферном растворе.

188. Найдите объём 2%-ного раствора гидроксида натрия NaOH, который необходимо добавить к 35 мл 0,2 М раствора муравьиной кислоты HCOOH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-4}$), для того чтобы получить буферный раствор с pH = 4,26?

189. Найдите объём 3%-ного раствора гидроксида натрия NaOH, который необходимо добавить к 45 мл 0,25 М раствора муравьиной кислоты HCOOH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-4}$), для того чтобы получить буферный раствор с pH = 5,42?

190. 1 л буферного раствора содержит 3 моль гидроксида аммония NH₄OH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 2 моль хлорида аммония NH₄Cl. Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте HCl и гидроксиду натрия NaOH (B_{HCl} ; B_{NaOH}).

191. 2 л буферного раствора содержит 5 моль гидроксида аммония NH₄OH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 5 моль хлорида аммония NH₄Cl. Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте HCl и гидроксиду натрия NaOH (B_{HCl} ; B_{NaOH}).

192. 1 л буферного раствора содержит 2 моль муравьиной кислоты HCOOH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-4}$) и 2 моль формиата натрия HCOONa. Найдите концентрацию ионов водорода [H⁺] и pH этого буферного раствора после добавления 15,5 г хлороводорода HCl.

193. 1 л буферного раствора содержит 4 моль муравьиной кислоты HCOOH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-4}$) и 4 моль формиата натрия HCOONa. Найдите концентрацию ионов водорода [H⁺] и pH этого буферного раствора после добавления 25,0 г хлороводорода HCl.

194. 1 л буферного раствора содержит 0,15 моль ацетата натрия CH₃COONa и 0,25 моль уксусной кислоты CH₃COOH ($K_{дис} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте HCl и гидроксиду натрия NaOH (B_{HCl} ; B_{NaOH}).

195. Буферный раствор получен при смешении 2,5 л 1,5 М раствора гидроксида аммония NH₄OH ($K_{дис} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 1,5 л 1,0 М раствора хлорида аммония NH₄Cl. Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте HCl (B_{HCl}).

196. Буферный раствор получен при смешении 2,5 л 1,5 М раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 1,5 л 1,0 М раствора хлорида аммония NH_4Cl . Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к гидроксиду натрия NaOH (B_{NaOH}).

197. Буферный раствор получен при смешении 1,5 л 1,5 М раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 0,8 л 0,8 М раствора хлорида аммония NH_4Cl . Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к гидроксиду натрия NaOH (B_{NaOH}).

198. 1 л буферного раствора содержит 0,05 моль ацетата натрия CH_3COONa и 0,2 моль уксусной кислоты CH_3COOH ($K_{\text{дис}} = 1,75 \times 10^{-5}$). Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте HCl и гидроксиду натрия NaOH (B_{HCl} ; B_{NaOH}).

199. Буферный раствор получен при смешении 1,5 л 1,5 М раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 0,8 л 0,8 М раствора хлорида аммония NH_4Cl . Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к соляной кислоте HCl (B_{HCl}).

200. Буферный раствор получен при смешении 2,3 л 2,0 М раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 1,2 л 1,5 М раствора хлорида аммония NH_4Cl . Найдите буферную ёмкость раствора по отношению к гидроксиду натрия NaOH (B_{NaOH}).

201. В 1 л воды растворили 2,0 мл 6%-ного раствора муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$) и 0,5 мл 4%-ного раствора гидроксида калия KOH . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

202. В 1 л воды растворили 1,5 мл 5%-ного раствора муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-4}$) и 0,5 мл 3%-ного раствора гидроксида калия KOH . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

203. Буферный раствор получен при смешении 60 мл 0,2 н раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 35 мл 0,15 н раствора соляной кислоты HCl . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

204. Буферный раствор получен при смешении 100 мл 0,35 н раствора гидроксида аммония NH_4OH ($K_{\text{дис}} = 1,77 \times 10^{-5}$) и 50 мл 0,25 н раствора соляной кислоты HCl . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

205. Буферный раствор получен при смешении 25 мл 0,25 М раствора двузамещенного фосфата калия K_2HPO_4 и 15 мл 0,3 М раствора соляной кислоты HCl . Показатели констант диссоциации фосфорной кислоты равны: $\text{pK}_1 = 2,12$; $\text{pK}_2 = 7,2$; $\text{pK}_3 = 11,9$. Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

206. 3,4563 г двузамещенного фосфата калия K_2HPO_4 растворили в 250 мл воды. Для получения буферного раствора к этому раствору добавлено 50 мл 0,1078 М раствора соляной кислоты HCl . Найдите концентрацию ионов водорода $[\text{H}^+]$ и pH этого буферного раствора.

207. К 25 мл 0,15 М раствора двузамещенного фосфата калия добавлено 25 мл 0,1 М раствора хлороводородной кислоты. Вычислить pH полученного раствора.

1.8. Потенциометрическое и кондуктометрическое титрование

Пример 1. Определите концентрации уксусной CH_3COOH и соляной HCl кислот в 25,0 см³ раствора по нижеприведённым данным потенциометрического титрования, 0,2 н. раствором гидроксида натрия NaOH :

V_{NaOH} , см ³	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
pH раствора	0,9	1,3	1,5	1,8	2,1	2,3	2,8	3,9

V_{NaOH} , см ³	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	14,0
pH раствора	4,2	4,4	4,5	4,7	4,9	5,4	8,3

V_{NaOH} , см ³	15,0	16,0	17,0	18,0	19,0	20,0
pH раствора	11,5	12,1	12,6	12,7	12,8	12,9

Решение: Строим график зависимости pH исследуемого раствора от объёма введенного в него раствора гидроксида натрия NaOH по данным задачи. На полученном графике (рис. 2.1. – кривая потенциометрического титрования) отмечаем две точки максимального роста pH раствора (точки перегиба):

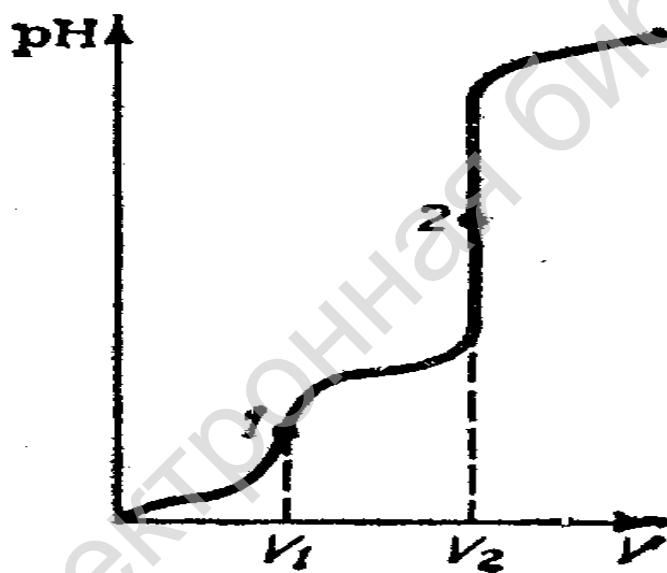


Рис. 2.1.

Здесь C_{NaOH} – концентрация рабочего раствора;

$V_{\text{пр}}$ – объём пробы, исследуемого раствора, взятой для титрования (в см³).

точка 1 соответствует концу титрования HCl ($V_1 = 6,7 \text{ см}^3$),
а точка 2 – концу титрования CH_3COOH ($V_1 = 14,2 \text{ см}^3$).

Отсюда следует, что на нейтрализацию HCl во взятой пробе расходуется $V_1 = 6,4 \text{ см}^3$ рабочего раствора, а на нейтрализацию CH_3COOH расходуется

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 14,2 - 6,7 = 7,5 \text{ см}^3.$$

Исходя из этого:

$$C_{\text{HCl}} = V_1 C_{\text{NaOH}} / V_{\text{пр}} = (6,7 \times 0,3) / 30,0 = 0,067 \text{ н.}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Delta V C_{\text{NaOH}} / V_{\text{пр}} = (7,5 \times 0,3) / 30,0 = 0,075 \text{ н.}$$

Ответ: 0,067 н; 0,075 н.

Пример 2. По нижеприведённым результатам титрования рассчитайте содержание азотной HNO_3 и серной H_2SO_4 кислот в нитрующей смеси, если 30 см³ нитрующей смеси разбавили водой, доведя объём раствора до 600 см³, и 15

см³ подготовленного раствора оттитровали кондуктометрическим методом раствором гидроксида калия (1,095 н). Плотность нитрующей смеси принять равной 1330 кг/м³.

V _{КОН} , см ³	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
R, Ом	350,0	419,9	511,3	661,4	719,8	694,3	675,8	495,2	431,4

Решение: Для решения задачи, пересчитаем в единицы электрической проводимости (См) результаты титрования из единиц электрического сопротивления (Ом): $G = 1/R$:

V _{КОН} , см ³	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
$G \cdot 10^3$, См	2,67	2,38	1,95	1,51	1,39	1,44	1,5	1,94	2,32

В координатах $V - G$ по полученным данным построим график кондуктометрического титрования. На графике (рис. 2.2.) отметим две точки излома: точка 1 соответствует концу титрования суммы азотной HNO_3 и серной H_2SO_4 кислот до первой ступени диссоциации серной кислоты ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$) = 6,8 см³, а точка 2 – концу титрования серной кислоты H_2SO_4 после второй ступени диссоциации ($\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) ($V_2 = 10,3$ см³).

Отсюда следует, что на нейтрализацию продукта одной ступени диссоциации серной кислоты H_2SO_4 расходуется:

$V'(\text{H}_2\text{SO}_4) = V_2 - V_1 = 10,3 - 6,8 = 3,5$ см³ рабочего раствора гидроксида калия КОН.

Тогда расход рабочего раствора гидроксида калия КОН на полную нейтрализацию серной кислоты H_2SO_4 равен:

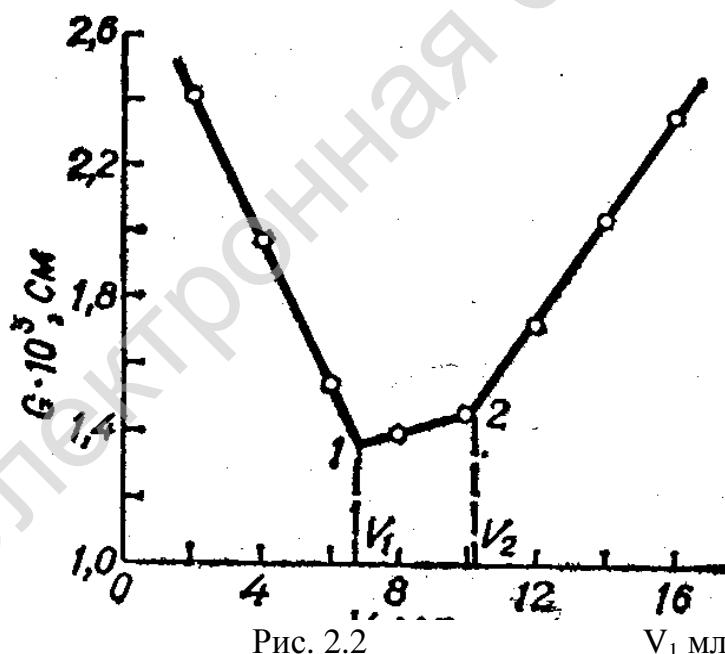


Рис. 2.2

$$\begin{aligned} V''(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 2 \\ V'(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 2 \times 3,5 = 7,0 \text{ см}^3, \\ \text{а на нейтрализацию} \\ \text{азотной кислоты} \text{HNO}_3: \\ V(\text{HNO}_3) &= V_2 - \\ V''(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 10,3 - 7,0 = 3,3 \text{ см}^3. \end{aligned}$$

По полученным данным рассчитаем концентрации $C'(\text{HNO}_3)$ и $C'(\text{H}_2\text{SO}_4)$ азотной и серной кислот во взятом для титрования (подготовленном) растворе:

$$C'(\text{HNO}_3) = C_p V(\text{HNO}_3) / V_{\text{пп}} = 1,095 \times 3,3 / 10 = 0,361 \text{ M};$$

$$C'(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_p V'(\text{H}_2\text{SO}_4) / V_{\text{пп}} = 1,095 \times 3,5 / 10 = 0,383 \text{ M};$$

Здесь C_p – концентрация рабочего раствора [КОН (1,095 М)];
 $V_{\text{пр}}$ – объём пробы раствора, подготовленного к титрованию (разбавленного).

При подготовке нитрующей смеси к титрованию её разбавили в $600/30 = 20$ раз. Следовательно, в исходной нитрующей смеси (до разбавления) концентрации кислот были в 20 раз больше, т.е. равнялись:

$$\text{азотной кислоты} - C^0(\text{HNO}_3) = 0,361 \times 20 = 7,22 \text{ М (7220 моль/м}^3\text{)};$$

$$\text{серной кислоты} - C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,383 \times 20 = 7,66 \text{ М (7660 моль/м}^3\text{)};$$

Отсюда следует, что в 1 м^3 исследуемой нитрующей смеси содержится:
 азотной кислоты – $m(\text{HNO}_3) = C^0(\text{HNO}_3) \times M(\text{HNO}_3)$

$$= 7220 \times 0,063 = 454,86 \text{ кг};$$

$$\text{серной кислоты} - m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C^0(\text{H}_2\text{SO}_4) \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$= 7660 \times 0,098 = 750,68 \text{ кг.}$$

Здесь $M(\text{HNO}_3)$ и $M(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярные массы азотной и серной кислот, в кг/моль.

По условиям задачи ($\rho = 1330 \text{ кг/м}^3$) масса 1 м^3 нитрующей смеси равна 1330 кг. Следовательно, содержание кислот в ней будет составлять, в % (масс):

$$\text{азотной кислоты} - 454,86 \times 100/1330 = 34,2;$$

$$\text{серной кислоты} - 750,68 \times 100/1330 = 56,44.$$

Ответ: 34,2%; 56,44 %.

Задачи для самостоятельного решения

208. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора пепсина 0,1 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объём 0,1 н раствора	3,2	6,0	9,2	15,6	20,0	23,5
КОН, мл						
Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	3,2	2,56	1,58	1,61	2,38	2,96

Определить концентрацию пепсина в моль/л.

209. Таблетки ацидин-пепсина при введении в желудок легко гидролизуются, выделяя свободную соляную кислоту. При кондуктометрическом титровании 25 мл раствора кислоты, полученного при гидролизе 0,25 н раствором гидроксида калия были получены следующие результаты:

Объём 0,25 н раствора	3,2	6,1	9,2	15,4	20,1	23,4
КОН, мл						
Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	3,25	2,55	1,55	1,64	2,40	2,96

Определить концентрацию соляной кислоты в моль/л.

210. При определении свободной кислоты в препарате «Эквин» получены следующие результаты кондуктометрического титрования:

Объём 0,25 н раствора	4,0	6,9	11,0	16,0	19,2	24,0
КОН, мл						
Удельная электропроводность	2,75	2,25	1,60	1,35	1,90	2,90

водность, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

Определить концентрацию в моль/л свободной кислоты, если на титрование взято 25 мл раствора указанного препарата.

211 - 212. Проводилось потенциометрическое титрование:

- щелочного раствора (211, 212, 213, 217, 218) раствором HCl 0,1 н;
- кислого раствора (214, 215, 216, 219, 220) раствором KOH 0,1 н.

Рассчитайте концентрацию растворённого вещества в исследуемом растворе и укажите, к какому типу электролитов (к слабому или сильному) относится растворённое вещество:

Объем рабочего раствора, см^3	Задача / объем пробы, см^3									
	211/ 10	212/ 20	213/ 25	214/ 10	215/ 20	216/ 25	217/ 15	218/ 20	219/ 20	220/ 25
Показания прибора, pH										
0,0	13,0	13,0	11,4	1,0	1,0	3,0	13,0	13,0	1,0	1,0
1,0	12,9	12,7	10,7	1,1	1,1	3,4	12,9	12,9	1,1	1,1
2,0	12,8	12,6	10,0	1,3	1,3	3,7	12,7	12,8	1,3	1,3
3,0	12,7	12,4	9,7	1,4	1,5	4,2	12,5	12,7	1,4	1,5
4,0	12,6	12,3	9,4	1,5	1,8	4,2	12,4	12,6	1,5	1,8
5,0	12,5	12,0	9,2	1,6	3,0	4,5	12,3	12,5	1,6	3,0
6,0	12,4	10,0	9,0	1,8	4,4	4,6	12,1	12,4	1,8	4,4
7,0	12,3	7,5	8,8	1,9	4,6	4,7	11,9	12,3	1,9	4,6
8,0	12,2	7,3	8,6	2,0	4,7	4,9	11,5	12,2	2,0	4,7
9,0	12,1	7,1	8,1	2,3	4,9	5,1	10,0	12,1	2,3	4,9
10,0	12,0	7,0	4,7	11,6	5,1	5,3	9,0	12,0	11,6	5,1
11,0	11,7	6,0	2,3	12,0	5,2	5,7	8,5	11,7	12,0	5,2
12,0	2,5	6,7	1,9	12,1	5,5	9,0	8,2	2,5	12,1	5,5
13,0	2,1	6,5	1,8	12,2	6,0	11,8	7,9	2,1	12,2	6,0
14,0	1,9	5,9	1,6	12,4	11,4	12,0	5,0	1,9	12,4	11,4
15,0	1,8	2,4	1,6	12,5	11,8	12,1	2,2	1,8	12,5	11,8
16,0	1,7	1,9	1,4	12,6	12,0	12,2	1,9	1,7	12,6	12,0
17,0	1,6	1,7	1,3	12,7	12,1	12,4	1,8	1,6	12,7	12,1
18,0	1,5	1,6	1,3	12,9	12,3	12,5	1,7	1,5	12,9	12,3
19,0	1,4	1,5	1,2	13,0	12,4	12,7	1,5	1,4	13,0	12,4
20,0	1,3	1,4	1,1	13,1	12,6	12,8	1,4	1,3	13,1	12,6

Тема 3. Дисперсные системы.

Оптические и электрохимические свойства. Строение мицелл

Пример 1. Определение удельной и общей площади поверхности раздробленных частиц золя.

Вычислите удельную поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5 г золота на частицы шарообразной формы диаметром $7,0 \times 10^{-9}$ м. Плотность золота равна 19320 кг/м³.

Решение:

Под удельной поверхностью $S_{уд}$ раздробленных частиц понимают суммарную площадь поверхности всех частиц вещества, общий объём которых составляет $1,0 \times 10^{-6}$ м³. Удельная поверхность $S_{уд}$ равна отношению площади поверхности раздробленных частиц S к объёму раздробленного вещества V :

$$S_{уд} = S/V$$

Если раздробленные частицы шарообразной формы, то: $S_{уд} = 3/r$
где, r – радиус шарообразной частицы

Определяем объём, который занимает 0,5 г золота:

$$V = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{19320} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{1,932 \cdot 10^4} = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3$$

Удельная поверхность раздробленных шарообразных частиц золота равна:

$$S_{уд} = \frac{3}{3,5 \cdot 10^{-9}} \text{ м}^{-1} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$$

Находим общую площадь поверхности S частиц золя золота :

$$S = S_{уд} \times V = 0,86 \times 10^9 \times 2,58 \times 10^{-8} = 2,22 \text{ м}^2$$

Пример 2. Определение заряда коллоидных частиц.

Золь иодида серебра AgJ получен при добавлении 0,02л 0,01н раствора иодида калия KJ к 0,028л 0,005н раствора нитрата серебра AgNO₃. Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

Решение:

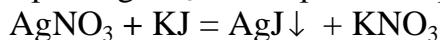
Коллоидными растворами называются высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии.

Коллоидное состояние – это высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до частиц, размерами 10^{-7} – 10^{-5} см, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из множества молекул или ионов, такого множества, что этим частицам присущи свойства отдельной термодинамической фазы, называемой дисперсной средой.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называются дисперсной средой.

В нашем примере:

при смешении растворов AgNO₃ и KJ протекает реакция



Определяем количество нитрата серебра AgNO₃ и иодида калия KJ, участвующих в реакции: AgNO₃: $0,005 \times 0,028 = 1,4 \times 10^{-4}$ моль

$$\text{KJ} : 0,02 \times 0,01 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\left\{ [AgJ]_m n J^- (n - x) K^+ \right\}^{-x} \cdot x K^+$$

Пример 3. Определение минимального объёма электролита, необходимого для получения золя.

Какой объём 0,002н. раствора хлорида бария BaCl_2 надо добавить к 0,03л 0,0006н. сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария BaSO_4 . Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария BaSO_4 .

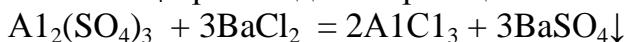
Решение:

Чтобы в ходе реакции образовался коллоидный раствор, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение трёх условий:

- 1) чтобы вещество дисперсной фазы было нерастворимо в дисперсной среде;
 - 2) чтобы скорость образования зародышей кристаллов была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов;
 - 3) чтобы одно из исходных веществ было взято в избытке, именно оно является стабилизатором.

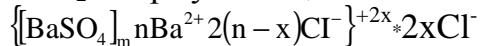
В нашем примере:

образование золя BaSO_4 происходит по реакции:



Если вещества в реакции участвуют в эквивалентных количествах, то для реакции необходимо: $\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л}$ раствора хлорида бария BaCl_2 .

Для получения положительных частиц золя сульфата бария BaSO_4 в растворе должен быть избыток хлорида бария BaCl_2 по сравнению с сульфатом алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Следовательно, для реакции нужно более 0,009 л 0,002 н. раствора хлорида бария BaCl_2 . Формула мицеллы золя сульфата бария BaSO_4 :



Задачи для самостоятельного решения

- 221.** Определите удельную поверхность и суммарную площадь поверхности частиц золя серебра Ag , полученного при дроблении 2,4 г серебра Ag на частицы шарообразной формы с диаметром $1,5 \times 10^{-8}$ м. Плотность серебра Ag 10500 кг/м³.
- 222.** Вычислите суммарную площадь поверхности шарообразных частиц золя ртути Hg с диаметром $2,2 \times 10^{-8}$ м. Золь получен дроблением 6,4 г ртути Hg . Плотность ртути Hg 13546 кг/м³.
- 223.** Рассчитайте суммарную площадь поверхности частиц золя сульфида мышьяка (III) As_2S_3 и число частиц в 0,5 л золя, если 1 л золя содержит 3,5 г As_2S_3 . Частицы золя имеют форму кубиков длиной ребра $1,1 \times 10^{-7}$ м. Плотность As_2S_3 равна 3506 кг/м³.
- 224.** Аэрозоль получен распылением 0,6 г угля в 1 м³ воздуха. Частицы аэрозоля имеют шарообразную форму, диаметр частицы $8,2 \times 10^{-5}$ м. Определите удельную поверхности и число частиц в этом аэрозоле. Плотность угля 1,8 кг/м³.
- 225.** Золь сульфида мышьяка получен при пропускании через раствор хлорида мышьяка (III) AsCl_3 избытка сероводорода. Определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя.
- 226.** При смешивании растворов силиката калия K_2SiO_3 и соляной кислоты HCl был получен золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 . Определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду. Напишите формулу мицеллы золя.
- 227.** При смешивании растворов иодида калия KI и нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ получен золь иодида свинца PbI_2 . Противоионы при электрофорезе движутся к аноду. Какой объём 0,0035 М раствора иодида калия KI необходимо взять для этого, если 0,004 н. раствор нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ взят объёмом 0,045 л. Напишите формулу мицеллы золя.
- 228.** Золь иодида серебра AgI получен при слиянии растворов нитрата серебра AgNO_3 и иодида калия KI . Частицы золя заряжены отрицательно. Какой объём 0,008 н. раствора нитрата серебра необходимо взять для этого, если 0,016 н. раствор иодида калия взят объёмом 0,025 л. Напишите формулу мицеллы золя.
- 229.** Золь бромида серебра получен при слиянии равных объёмов 0,009 н. раствора нитрата серебра AgNO_3 и 0,008 н. раствора бромида калия KBr . Определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя.
- 230.** Золь хлорида серебра AgCl получен при слиянии раствора хлорида железа (III) FeCl_3 и раствора нитрата серебра AgNO_3 . Частицы золя в электрическом поле движутся к аноду. Какой объём раствора FeCl_3 концентрацией 0,001 М по-

требуется для приготовления этого коллоидного раствора, если взято 0,03 л раствора AgNO_3 концентрацией 0,002 н. Напишите формулу мицеллы золя.

231. Золь гидроксида железа (III) Fe(OH)_3 получен при смешивании равных объёмов 0,002 н. раствора гидроксида натрия NaOH и 0,0003 н. раствора сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя.

232. Какой объём 0,002 М раствора хлорида мышьяка (III) AsCl_3 необходимо добавить к 0,03 л 0,004 М раствора сероводорода H_2S , чтобы не произошло образования золя, а выпал осадок сульфида мышьяка (III) As_2S_3 ?

233. Гидрозоль гидроксида железа (III) Fe(OH)_3 получают действием хлорного железа FeCl_3 на свежеосажденный осадок гидроксида железа (III). Определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя.

234. Гидрозоля AgCl получен при слиянии растворов хлорида калия KCl и нитрата серебра AgNO_3 . Напишите формулу мицеллы этого золя, если для его получения взяли 14 мл 0,025 н. раствор KCl и 110 мл 0,006 н. раствор AgNO_3 .

235. Золь сульфата бария BaSO_4 получен при смешении 1 л 0,0001 н. раствора хлорида бария BaCl_2 с таким же объёмом 0,001 н. раствора серной кислоты H_2SO_4 . Начертите схему строения мицеллы сульфата бария BaSO_4 .

236. Получен золь гексацианоферрата (II) железа (III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Начертите схему строения мицелл берлинской лазури, если они стабилизированы:

а) хлоридом железа (III) FeCl_3 ; б) гексацианоферратом (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

237. Получен гидрозоль бромида серебра AgBr взаимодействием разбавленного раствора нитрата серебра AgNO_3 с избытком бромида калия KBr . Определите, как изменится строение мицеллы, если гидрозоль бромида серебра AgBr получать при взаимодействии раствора бромида калия KBr с избытком нитрата серебра AgNO_3 ? Начертите схемы строения мицелл.

238. В каком порядке следует сливать растворы чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими положительные электрические заряды?

а) Na_2S и CdCl_2 ; б в) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и H_3AsO_4 ; г) KI и AgNO_3 .

Напишите формулы мицелл образующихся золей.

239. В каком порядке следует сливать растворы чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательные электрические заряды?

а) Na_2S и CdCl_2 ; б в) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и H_3AsO_4 ; г) KI и AgNO_3 .

Напишите формулы мицелл образующихся золей.

240. Золь гидроксида хрома (III) Cr(OH)_3 получен при смешивании водных растворов карбоната натрия Na_2CO_3 и хлорида хрома (III) CrCl_3 . Определите знак заряда коллоидной частицы и напишите формулу мицеллы золя при условии, что в избытке взят:

а) хлорид хрома (III) CrCl_3 ;
б) карбонат натрия Na_2CO_3 .

Тема 4. Поверхностные явления. Сорбция. Классификация сорбционных явлений. Механизмы процессов сорбции

Адсорбцией называется самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объёме фазы. Более плотную фазу (определенную форму поверхности) принято называть адсорбентом, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться - адсорбтивом, уже адсорбированное вещество – адсорбатом. Процесс, обратный адсорбции, называют десорбцией.

Пример 1. Определение активности катализатора.

Промышленная установка, работающая на ванадиевом катализаторе (V_5O_5), производит в сутки 30000 кг моногидрата H_2SO_4 . Объём катализатора в установке $0,7\text{ м}^3$. Подсчитайте активность катализатора.

Решение:

Мерой активности катализатора является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора. Количественно активность катализатора оценивается производительностью катализатора (A_k). Под производительностью катализатора подразумевают количество вещества, получающееся в единицу времени с единицы площади поверхности (S_k), массы (m_k) или объёма (V_k) катализатора. Производительность катализатора (A_k) рав-

на

$$A_k = \frac{m}{tV_k},$$

где m – масса получаемого вещества; t – время протекания процесса.

Для определения производительности катализатора выразим время в часах:

$$A_k = \frac{30000}{24 \cdot 0,7} = 1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч}).$$

Таким образом, активность ванадиевого катализатора при получении моногидрата H_2SO_4 равна $1785,7 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

Пример 2. Определение количества вещества, поглощаемого адсорбентом. Определите, сколько молекул фосгена $C(O)Cl_2$ может поглотиться $0,35\text{ м}^2$ площади поверхности угля С, если 10^3 кг угля С может адсорбировать $0,520$ л фосгена $C(O)Cl_2$? Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1500 м^2 на 10^{-3} кг угля.

Решение:

Определяем число молекул, которые содержатся в $0,440$ л фосгена $C(O)Cl_2$. Один моль любого газа при н.у. занимает объём, равный $22,4$ л, и содержит $6,02 \times 10^{23}$ молекул:

$22,4$ л газа – $6,02 \times 10^{23}$ молекул

$$0,52 \text{ л} \quad - \quad x \quad x = \frac{0,52 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22,4} = 0,139 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Следовательно, 1500 м^2 площади поверхности угля (10^{-3} кг) поглощают $0,118 \times 10^{23}$ молекул фосгена $C(O)Cl_2$. Определяем число молекул, которое поглощается $0,35\text{ м}^2$ площади поверхности угля С:

1500 м^2 угля – $0,139 \times 10^{23}$ молекул

$$0,35 \quad - \quad y \quad y = \frac{0,35 \cdot 0,139 \cdot 10^{23}}{1500} = 3,24 \cdot 10^{18} \text{ молекул}$$

0,35 м² площади поверхности угля С поглотит $3,24 \times 10^{18}$ молекул фосгена.
Ответ: $3,24 \times 10^{18}$ молекул фосгена С(O)Cl₂.

Пример 3. Вычисление теплоты адсорбции.

Теплотой адсорбции называют количество теплоты, выделяемое при поглощении 1 моль вещества поверхностью адсорбента.

Рассчитайте теплоту адсорбции на мелкораздробленном железе Fe $54,7 \times 10^{-3}$ кг аммиака NH₃, если при поглощении аммиака NH₃ мелко раздробленным железом Fe выделяется 190,8 кДж теплоты.

Решение:

Мольная масса аммиака составляет $M(NH_3) = 17$ г/моль. Для определения теплоты адсорбции составляем пропорцию:
при поглощении $54,7 \times 10^{-3}$ кг NH₃ – 190,8 кДж

$$17 \times 10^{-3} \text{ кг/моль NH}_3 - x \quad x = \frac{17 \cdot 10^{-3} \cdot 190,8}{54,7 \cdot 10^{-3}} = 59,3 \text{ кДж/моль}$$

Теплота адсорбции аммиака NH₃ на мелкораздробленном железе Fe равна 59,3 кДж/моль.
Ответ: 59,3 кДж/моль.

Пример 4. Определение массовой доли газообразного вещества по коэффициенту абсорбции газа. Растворимость газов, содержащихся в 1 м³ воды при давлении $1,0544 \times 10^5$ Па, выраженную в кубических метрах газа, и называют **коэффициентом абсорбции**. Растворимость газа зависит от давления, под которым находится газ, и от температуры. Зависимость растворимости газа от давления выражается законами Генри-Дальтона:

1. Масса газа, растворяющегося в данном объёме жидкости, пропорциональна давлению газа на жидкость.
2. Объём газа, растворяющегося в данном объеме жидкости, не зависит от давления.

Вычислите массовую долю (%) аммиака NH₃ в растворе, если коэффициент абсорбции аммиака NH₃ при 0° С и Р = $1,0544 \times 10^5$ Па равен 1350.

Решение:

Определяем массу 1350 м^3 ($1,35 \times 10^6$ л) аммиака, которые содержатся в 1 м³ воды. Мольная масса аммиака составляет $M(NH_3) = 17,03$ г/моль:

$$m(NH_3) = \frac{17,03 \cdot 1,35 \cdot 10^6}{22,4} = 1026,36 \text{ кг}$$

Масса 1 м³ воды составляет 1000 кг, следовательно, в 2026,36 кг раствора содержится 1026,36 кг аммиака NH₃. Тогда в 100 кг раствора содержится аммиака:

$$\frac{100 \cdot 1026,36}{1026,36} = 50,65 \text{ кг NH}_3.$$

Массовая доля аммиака NH₃ в полученном растворе 50,65 %. Ответ: 50,65 %.

Пример 5.

Опытным путем получены следующие результаты для адсорбции аргона Ar на коксовом угле при $-78,3^{\circ}\text{C}$

$p, \text{мм рт. ст.}$	26	95,3	220
$a, \text{мг/г.}$	6	16,5	26

Определите постоянные в уравнении Ленгмюра.

Решение:

$\frac{1}{Z}$ как следует из уравнения $\frac{P}{a} = \frac{1}{bZ} + \frac{1}{Z}P$, является угловым коэффициентом прямой, изображающей зависимость между $\frac{p}{a}$ и p , а $\frac{1}{bZ}$ - отрезком, отсекаемым этой прямой на оси ординат. Вычисляем величины $\frac{p}{a}$.

$p, \text{мм рт. ст.}$	26	95,3	220
$\frac{p}{a}$	4,3	5,78	8,46

По данным строим график (рис. 4.1), отложив на оси абсцисс p , а на оси ординат $\frac{p}{a}$.

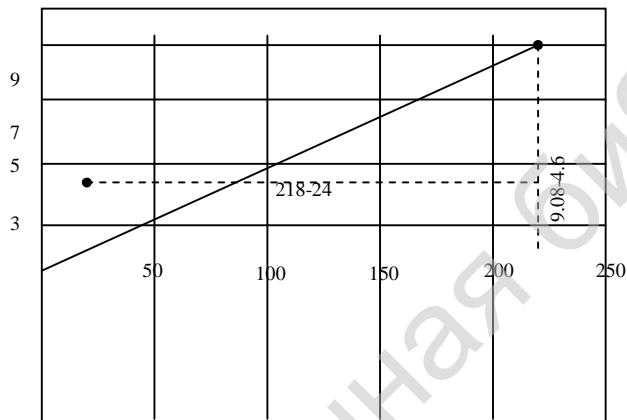


Рис. 4.1.

Как видно из графика, $\frac{1}{Z} = \frac{8,46 - 4,3}{220 - 26}$.

Отсюда $Z = 50$, $\frac{1}{bZ} = 4,3$

Следовательно, $b = \frac{1}{4,3 \cdot 50} = 0,0047$.

Ответ: 4,3; 0,0047.

Пример 6. При 24°C поверхностное натяжение 0,3 М раствора лауриновой кислоты $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ равно 65,3 дин/см, поверхностное натяжение воды равно 75,3 дин/см. Определить адсорбцию лауриновой кислоты $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ на поверхности раствора.

Решение:

Для расчета используем уравнение: $a = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$

Производную $\frac{d\sigma}{dC}$ заменим на отношение $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$

Так как по условию дано только два значения поверхностного натяжения получим:

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = \frac{65,3 - 75,3}{0,3} = -33,3$$

Для газовой постоянной следует выбрать $8,315 \times 10^7$ эрг/град · моль.

После подстановки имеем: $a = \frac{0,3 \cdot 33,3}{8,315 \cdot 10^7 \cdot 297} = 4,05 \cdot 10^{10}$ моль/см².

Ответ: $4,16 \times 10^{10}$ моль/см².

Пример 7. При насыщении 1,5 г угля адсорбирует 0,0015 моль уксусной кислоты CH_3COOH . Плотность безводной уксусной кислоты CH_3COOH равна 1,0553 г/см³. Определите активную поверхность угля в м²/г.

Решение:

Примем, что при насыщении уксусная кислота CH_3COOH покрывает всю поверхность адсорбента мономолекулярным слоем. Зная молекулярный вес уксусной кислоты CH_3COOH и её плотность, определим поверхность, занимаемую одной молекулой:

Объём 1 моль уксусной кислоты CH_3COOH $\frac{60}{1,0553} = 56,87 \text{ см}^3$

объём, занимаемый одной молекулой уксусной кислоты CH_3COOH ,

$$\frac{56,87}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,448 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3,$$

поверхность, занимаемая одной молекулой уксусной кислоты CH_3COOH ,

$$(9,448 \cdot 10^{-23}) 2/3 = 2,074 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$$

Поверхность, занимаемая всеми молекулами уксусной кислоты CH_3COOH , содержащимися в 0,001 моль кислоты, будет равна:

$$2,074 \cdot 10^{-15} \times 6,02 \cdot 10^{20} = 1,248 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 124,8 \text{ м}^2.$$

Эта величина и будет активной поверхностью 1,5 г угля.

Ответ: 124,8 м².

Пример 8. При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты CH_3COOH при 15⁰С были получены следующие результаты:

Концентрация кислоты, моль/л 0,00 0,01 0,1 0,5 1,0

Поверхностное натяжение, дин/см 70,15 68,35 64,43 58,78 54,55

Найти значения величин адсорбции и площади, занимаемой одной молекулой уксусной кислоты CH_3COOH при разных концентрациях.

Решение:

1 вариант. Для решения воспользуемся уравнением $\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial C} \right)_s$. Находим

среднее значение C, а также ΔC , $\Delta\sigma$ и $\Delta\sigma/\Delta C$ (см. табл.).

$C_{\text{средн}}$	ΔC	$\Delta \sigma$	$\Delta \sigma / \Delta C$
$C_1 = \frac{0,00+0,01}{2} = 0,005$	$0,01 - 0,00 = 0,01$	$68,35 - 70,15 = -1,8$	$\frac{-1,8}{0,01} = -180$
$C_2 = \frac{0,1+0,01}{2} = 0,055$	$0,1 - 0,001 = 0,09$	$64,43 - 68,35 = -3,92$	$\frac{-3,92}{0,09} = -43,56$
$C_1 = \frac{0,1+0,5}{2} = 0,3$	$0,5 - 0,1 = 0,4$	$58,78 - 64,43 = -5,65$	$\frac{-5,65}{0,4} = -14,13$
$C_1 = \frac{0,5+1,0}{2} = 0,75$	$1,0 - 0,5 = 0,5$	$54,55 - 58,78 = -4,23$	$\frac{-4,23}{0,5} = -8,46$

Вычисляем величины адсорбции по уравнению $\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_s$:

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 288} \cdot (-180) = 0,38 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,055}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 288} \cdot (-43,56) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_3 = -\frac{0,3}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 288} \cdot (-14,13) = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2;$$

$$\Gamma_4 = -\frac{0,75}{8,31 \cdot 10^7 \cdot 288} \cdot (-8,46) = 2,65 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2.$$

Площади, занимаемые одной молекулой уксусной кислоты при данной концентрации вычисляем по уравнению $S_\infty = \frac{1}{\Gamma_n \cdot N_A}$:

$$S_1 = \frac{1}{0,38 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,44 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2; \quad S_2 = \frac{1}{1 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,17 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2;$$

$$S_3 = \frac{1}{1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,09 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2; \quad S_4 = \frac{1}{2,65 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,06 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2.$$

2 вариант. Для ряда концентраций строим график зависимости σ от C (рис. 4.2.). Восстанавливаем перпендикуляры от выбранных произвольно концентраций на оси абсцисс до пересечения с кривой и через точки пересечения проводим прямые параллельно оси абсцисс до пересечения с осью ординат. Для каждой концентрации на оси ординат находим отрезки Z и по уравнению $\Gamma = \frac{Z}{RT}$ рассчитываем значения Γ , соответствующие данным концентрациям.

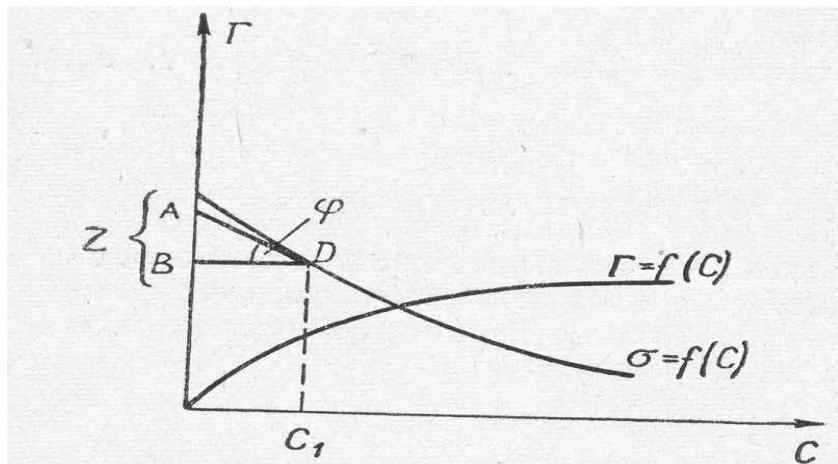


Рис. 4.2.

На основании значений Γ , полученных по первому и второму вариантам, строим график зависимости $\Gamma = f(C)$. Из последнего графика можно найти также значение предельной адсорбции Γ_∞ , являющейся пределом к которому стремится Γ . Однако удобнее для этой цели воспользоваться уравнением $\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_n} \cdot C + \frac{1}{\Gamma_n \cdot b}$; находим соотношения C/Γ и строим график зависимости C/Γ от C . Для трёх концентраций графически находим: для $C_1 = 0,1$ и $C_1/\Gamma_1 = 0,53 \times 10^9$; для $C_2 = 0,3$, $C_2/\Gamma_2 = 3 \times 10^9$ и для $C_3 = 0,75$, $C_3/\Gamma_3 = 3,15 \times 10^9$. При построении получаем прямую, ctg угла наклона которой, к оси абсцисс даст нам значения Γ_∞ . В данном случае длина прилежащего катета соответствует 0,85 моля. А противолежащего $1,4 \times 10^9 \text{ см}^2$, соотношение дает величину предельной адсорбции $\Gamma_\infty = 0,85 : 1,4 \times 10^9 = 6 \times 10^{-10} \text{ моль/см}^2$.

Площадь, занимаемая одной молекулой в состоянии насыщения, по уравнению

$$S_\infty = \frac{1}{\Gamma_n \cdot N_A} \text{ будет равна: } S_\infty = \frac{1}{6 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,28 \cdot 10^{-14} = 0,03 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$$

Толщина адсорбционного слоя вычисляется по формуле $\delta = \frac{\Gamma_n \cdot M}{d}$:

$$d = \frac{6,0 \cdot 10^{-10} \cdot 60}{1,05} = 3,43 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

где 60 – молекулярная масса уксусной кислоты; 1,05 – ее плотность при 15°C .

Задачи для самостоятельного решения

241. Один грамм силикагеля имеет активную площадь поверхности, равную 465 м^2 . Сколько молекул брома поглощается 1 м^2 площади поверхности адсорбента, если 10 г силикагеля могут адсорбировать $5 \times 10^{-6} \text{ кг}$ брома? Ответ: $4,05 \times 10^{15}$

242. Площадь поверхности 10^{-6} м^3 активированного угля равна 1600 м^2 . Какой объём аммиака могут адсорбировать $25 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ активированного угля, если принять, что вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы NH_3 представляет собой квадрат с длиной стороны $2 \times 10^{-10} \text{ м}$ и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга. Ответ: 37,2 л

243. Термодинамика адсорбции аммиака на мелко раздробленной меди равна 29,3 кДж/моль. Какой объём аммиака поглотиться медью, если при этом выделилось 158,6 кДж теплоты?

Ответ: 121,3 л

244. Активная площадь поверхности активированного угля достигает 1000 м^2 на 1 г угля. Сколько молекул фосгена поглощается 5 м^2 площади поверхности угля, если адсорбционная способность угля составляет для фосгена COCl_2 0,440 л газа на 1 г угля?

Ответ: $0,59 \times 10^{20}$

245. При адсорбции аммиака мелко раздробленным никелем выделяется 46 кДж/моль теплоты. Сколько теплоты выделяется, если никелем поглотится 2,8 г аммиака?

Ответ: 5,75 кДж

246. При адсорбции 2,8 г кислорода активированным углем при 68 К выделяется 1,36 кДж теплоты. Вычислите теплоту адсорбции кислорода на угле.

Ответ: 15,54 кДж/моль

247. При окислении NH_3 на платиновом катализаторе было получено в течении суток 1440 кг HNO_3 . Для окисления было использовано 0,064 кг катализатора. Рассчитайте активность катализатора.

Ответ: 937,5 кг/(кг·ч)

248. За 12 ч было синтезировано 45000 кг NH_3 . Объём использованного катализатора $1,2 \text{ м}^3$. Определите производительность катализатора.

Ответ: $3125 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$

249. Найдите объём катализатора для синтеза NH_3 , если производительность установки 5000 м^3 аммиака в час. Производительность используемого катализатора $2000 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

Ответ: $1,9 \text{ м}^3$

250. Определите, сколько молекул фосгена $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$ может поглотится $0,35 \text{ м}^2$ площади поверхности угля С, если 10^{-3} кг угля С может адсорбировать 0,440 л фосгена $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$? Активная площадь поверхности активированного древесного угля достигает 1000 м^2 на 10^{-3} кг угля.

251. Опытным путем получены следующие результаты для адсорбции аргона Ar на коксовом угле при $-80,5^\circ\text{C}$

$p, \text{ мм рт. ст.}$ 21 96,4 216

$a, \text{ мг/г.}$ 4 14,4 23

Определите постоянные в уравнении Ленгмюра.

252. При 22°C поверхностное натяжение 0,1 М раствора лауриновой кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ равно 62 дин/см, поверхностное натяжение воды равно 72,2 дин/см. Определить адсорбцию лауриновой кислоты $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ на поверхности раствора.

253. При насыщении 1,1 г угля адсорбирует 0,0011 моль уксусной кислоты CH_3COOH . Плотность безводной уксусной кислоты CH_3COOH равна $1,0553 \text{ г}/\text{см}^3$. Определите активную поверхность угля в $\text{м}^2/\text{г}$.

254. Определите графически константы β и $\frac{1}{n}$ в уравнении Фрейндлиха на основании опытных данных, полученных при изучении адсорбции бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ углем из раствора её в бензоле C_6H_6 при 25°C

$\text{c} (\text{ммоль}/\text{см}^3)$	0,0062	0,0251	0,0531	0,1181
$\frac{x}{m} (\text{ммоль}/\text{г})$	0,442	0,781	1,042	1,442

255. При 20°C были получены следующие величины поверхностного натяжения водных растворов пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$

Концентрация, моль/л	0,12	0,2381	0,953	2,01
Поверхностное натяжение, дин/см	65,51	60,02	45,67	38,76

Постройте на основании этих данных графики $\sigma = f(C)$ и $\Gamma = f(C)$, $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ и определите $\frac{1}{\Gamma_\infty}$ и Γ_∞ ; вычислите площадь поверхности адсорбента (см^2), занимаемую одной молекулой адсорбтива.

256. Постройте изотерму адсорбции и вычислите графически значение адсорбции для раствора капроновой кислоты $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ при температуре 0°C по следующим данным:

Концентрация раствора, моль/л	0,0051	0,012	0,022	0,031
Поверхностное натяжение, дин/см	65,831	60,052	53,02	48,03

257. При достижении равновесия в процессе адсорбции уксусной кислоты CH_3COOH из водного раствора древесным углём были получены следующие данные:

Начальная концентрация, моль/л	0,366	0,842	1,451	2,063	3,505
Равновесная концентрация, моль/л	0,186	0,232	0,253	0,285	0,321

Проверьте согласование полученных результатов с уравнением Фрейндлиха.

258. Получены следующие данные в процессе изучении адсорбции оксида углерода (II) CO на угле:

Давление, мм рт. ст.	7,32	30,43	54,02	88,21
Адсорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	2,341	7,842	11,91	16,53

На основании этих данных графическим путём определите константы в уравнении Фрейндлиха.

259. Получены следующие данные в процессе изучении адсорбции пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ на угле:

Начальная концентрация, моль/л	0,0302	0,1203	0,4602	0,661
Равновесная концентрация, моль/л	0,0042	0,0613	0,371	0,5407

На основании этих данных графическим путём определите константы в уравнении Фрейндлиха.

260. При температуре 0°C получены следующие данные в процессе изучении адсорбции оксида углерода (II) CO на угле:

Давление, мм рт. ст.	7,325	30,44	54,03	88,215
Адсорбция, $\text{см}^3/\text{г}$	2,342	7,844	11,915	16,535

На основании этих данных графическим путём определите константы в уравнении Фрейндлиха.

261. Опытным путем получены следующие результаты для адсорбции аргона Ar на коксовом угле при $-78,3^{\circ}\text{C}$

$p, \text{мм рт. ст.}$ 24 98,4 218

$a, \text{мг/г.}$ 5 15,4 24

Определите постоянные в уравнении Ленгмюра.

262. Определите графически константы β и $\frac{1}{n}$ в уравнении Фрейндлиха на основании опытных данных, полученных при изучении адсорбции бензойной кислоты C_6H_5COOH углем из раствора её в бензole C_6H_6 при 35^0C

с (ммоль/см³) 0,0072 0,0261 0,0541 0,1281

$\frac{x}{m}$ (ммоль/г) 0,452 0,791 1,052 1,462

263. При 25^0C были получены следующие величины поверхностного натяжения водных растворов пропионовой кислоты C_2H_5COOH

Концентрация, моль/л 0,14 0,2385 0,956 2,015

Поверхностное натяжение, дин/см 65,54 60,025 45,68 38,78

Постройте на основании этих данных графики $\sigma = f(C)$ и $\Gamma = f(C)$, $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{C}\right)$ и определите $\frac{1}{\Gamma_\infty}$ и Γ_∞ ; вычислите площадь поверхности адсорбента (см²), занимаемую одной молекулой адсорбтива.

264. Постройте изотерму адсорбции по следующим данным и вычислите графически значения адсорбции для раствора капроновой кислоты $C_5H_{11}COOH$ при температуре 5^0C

Концентрация раствора, моль/л 0,0055 0,014 0,023 0,034

Поверхностное натяжение, дин/см 65,835 60,054 53,04 48,06

265. Получены следующие данные в процессе изучении адсорбции неона Ne на угле:

Давление, мм рт. ст. 8,3 40,4 65,02 988,2

Адсорбция, см³/г 32,34 9,84 21,9 26,5

На основании этих данных графическим путём определите константы в уравнении Фрейндлиха.

266. Получены следующие данные в процессе изучении адсорбции оксида азота (II) NO на угле:

Давление, мм рт. ст. 6,3 25,43 44,0 78,2

Адсорбция, см³/г 2,5 6,84 10,9 14,5

На основании этих данных графическим путём определите константы в уравнении Фрейндлиха.

267. Получены следующие данные в процессе изучении адсорбции криптона Kr на угле:

Давление, мм рт. ст. 7,72 28,43 52,02 86,21

Адсорбция, см³/г 2,44 7,44 11,21 15,53

На основании этих данных графическим путём определите константы в уравнении Фрейндлиха.

Тема 5. Устойчивость коллоидных растворов.

Коагуляция. Седиментация

Относительная устойчивость – это способность системы в течении определённого времени сохранять неизменной свою структуру, т.е. размеры частиц и их равномерное распределение в объёме системы.

Седиментационная устойчивость – это способность дисперсной системы сохранять неизменным во времени распределение частиц по объёму системы, т.е. способность системы противостоять действию силы тяжести. Действию силы тяжести противостоит диффузия. Соотношение этих факторов, т.е. седиментационная устойчивость определяется, главным образом, размерами частиц дисперсной фазы. В лиофобных золях размеры частиц малы (10^{-5} – 10^{-7} см) и диффузия обеспечивает равномерное распределение частиц в объёме системы.

Удельный поток седиментации – это число частиц, оседающих в единицу времени через сечение единичной площади, нормальное к направлению седиментации.

Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять неизменной во времени степень дисперсности, т.е. размеры частиц и их индивидуальность. Существует пять факторов, которые могут обеспечить агрегативную устойчивость золя: электростатический, адсорбционно-сольватный, структурно-механический, энтропийный, гидродинамический.

Коагуляцией называется процесс слипания частиц с образованием крупных агрегатов. В результате коагуляции система теряет свою седиментационную устойчивость, так как частицы становятся слишком крупные и не могут участвовать в броуновском движении.

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она приводит к уменьшению межфазной поверхности и, следовательно, к уменьшению свободной поверхностной энергии.

Скорость коагуляции – это изменение концентрации коллоидных частиц в единицу времени при постоянном объёме системы.

Пример 1. Вычисление порога коагуляции электролита с учётом его концентрации.

В три колбы налито по 0,01 л золя хлорида серебра AgCl . В первую колбу для коагуляции золя добавлено 0,002 л 1н. нитрата натрия NaNO_3 , во вторую – 0,012 л 0,01н. нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, а в третью – 0,007 л 0,001н. нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Вычислите пороги коагуляции электролитов. Определите знак заряда частиц золя.

Решение:

Порогом коагуляции C_{kp} (ммоль/л) или критической концентрацией называют минимальное количество электролита, прибавляемого к золю, которое может вызвать коагуляцию золя. Порог коагуляции вычисляют по формуле:

$$C_{kp} = \frac{C_h V_{зл} 1000}{V_{зл} + V_3}$$

где, C_h – нормальная концентрация электролита, моль/л;

$V_{\text{эл}}$, V_3 – соответственно объём электролита и золя, л.

Вычисляем пороги коагуляции добавляемых электролитов:

$$C(NaNO_3) = \frac{1 \cdot 0,002 \cdot 1000}{0,002 + 0,001} = \frac{2}{0,012} = 166,70 \text{ммоль/л}$$

$$C(Ca(NO_3)_2) = \frac{0,01 \cdot 100,012 \cdot 1000}{0,012 + 0,01} = \frac{0,12}{0,022} = 5,45 \text{ммоль/л}$$

$$C(Al(NO_3)_3) = \frac{0,001 \cdot 0,007 \cdot 1000}{0,007 + 0,01} = \frac{0,007}{0,017} = 0,41 \text{ммоль/л}$$

Добавляемые электролиты – $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ – содержат анион NO_3^- и катионы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} разной зарядности.

Наименьший порог коагуляции у нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$, следовательно, частицы золя хлорида серебра заряжены отрицательно.

Пример 2. Вычисление порога коагуляции электролита с учётом заряда иона-коагулятора.

Порог коагуляции раствора нитрата калия KNO_3 для золя гидроксида алюминия $Al(OH)_3$, частицы которого заряжены положительно, равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции $K_3[Fe(CN)_6]$ для этого золя.

Решение:

Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Коагулирующая способность иона определяется его зарядом. Чем больше заряд иона, тем большее его коагулирующая способность. Значения порогов коагуляции электролитов с одно-, двух- и трёхзарядными ионами относятся как числа: 729 : 11 : 1.

Следовательно порог коагуляции $K_3[Fe(CN)_6]$ будет в 729 раз меньше чем у нитрата калия, т.е. $C K_3[Fe(CN)_6] = 60/729 = 0,082 \text{ммоль/л}$.

Пример 3.

На коагуляцию гидрозоля иодида серебра AgJ из $1,0 \times 10^{-2} \text{ м}^3$ сточных вод потребовалось $8,0 \times 10^{-4} \text{ м}^3$ 10%-го раствора хлорида натрия $NaCl$ с плотностью $1,07 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$. Рассчитайте расход 28% -го раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$, плотность которого $1,30 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ для извлечения AgJ из 100 м^3 указанных сточных вод, если электрический заряд коллоидных частиц иодида серебра в этих водах:

а) положительный; б) отрицательный.

Решение:

Количество n_1 вещества хлорида натрия $NaCl$ в $8,0 \times 10^{-4} \text{ м}^3$ 10%-го раствора хлорида натрия $NaCl$ равно: $n_1 = V_1 \times \rho_1 \times \omega_1 / (100M_1)$.
 $n_1 = 8,0 \times 10^{-4} \times 1,07 \times 10^3 \times 10/100 \times 0,0585 = 1,46 \text{ моль.}$,

где: V_1 , ρ_1 , ω_1 – объём (м^3), плотность (кг/м^3) и концентрация (%) взятого раствора хлорида натрия $NaCl$;

M_1 – молярная масса хлорида натрия $NaCl$ (кг/моль).

Отсюда: порог коагуляции $C_{\text{кр}}$ сточных вод по хлориду натрия $NaCl$ равен:

$$C_{\text{кр}} = V_3 C_{\text{н}} / (V + V_3) = n_1 / (V_{\text{эл}} + V_3) [\text{моль/м}^3],$$

поэтому: $C'_{kp} = 1,46/1,0 \times 10^{-2} + 8,0 \times 10^{-4} = 1,46 \times 10^{-2} = 135$ моль/м³.

а) Если электрический заряд коллоидных частиц положительный, то ионамикоагуляторами в $Al_2(SO_4)_3$ являются ионы SO_4^{2-} ($Z = 2$). Порог коагуляции (C_{kp}) рассматриваемого гидрозоля по ионам SO_4^{2-} , согласно формуле: $C_{kp} = kT^5/Z^6$

$$C''_{kp} = C'_{kp}/2^6 = 135/64 = 2,12 \text{ моль/м}^3.$$

Следовательно, для коагуляции 100 м³ сточных вод потребуется ионов

$$SO_4^{2-}: n_2 = 2,12 \times 100 = 212 \text{ моль.}$$

Масса $m_2 Al_2(SO_4)_3$, содержащая такое количество ионов SO_4^{2-} , равна:

$$m_2 = n_2 M_2/3 = 212 \times 0,342/3 = 24,2 \text{ кг}$$

где M_2 – молярная масса $Al_2(SO_4)_3$;

3 – число ионов SO_4^{2-} в молекуле $Al_2(SO_4)_3$.

Объём V_2 раствора $Al_2(SO_4)_3$, содержащий такую массу соли, равен:

$$V_2 = m_2 \times 100/\omega_2 \rho_2 = 24,2 \times 100/28 \times 1,30 \times 10^3 = 6,65 \times 10^{-2} \text{ м}^3$$

где, ω_2 и ρ_2 – концентрация (%) и плотность (кг/м³) раствора $Al_2(SO_4)_3$.

б) Если электрический заряд коллоидных частиц отрицательный, то ионамикоагуляторами в $Al_2(SO_4)_3$ являются ионы Al^{3+} ($Z = 3$).

Порог коагуляции (C_{kp}) рассматриваемого гидрозоля по ионам Al^{3+} согласно формуле равен:

$$C'''_{kp} = C'_{kp}/3^6 = 135/729 = 0,186 \text{ моль/м}^3.$$

Для коагуляции сточных вод в этом случае потребуется ионов Al^{3+} :

$$n_3 = 0,186 \times 100 = 18,6 \text{ моль.}$$

Масса $m_3 Al_2(SO_4)_3$, содержащая такое количество ионов Al^{3+} равна:

$$m_3 = n_3 M_2/2 = 18,6 \times 0,342/2 = 3,18 \text{ кг}$$

где 2 – число ионов Al^{3+} в молекуле $Al_2(SO_4)_3$

Объём V_3 раствора $Al_2(SO_4)_3$, содержащий такую массу соли, равен:

$$V_3 = m_3 \times 100/\omega_2 \rho_2 = 3,18 \times 100/28 \times 1,30 \times 10^3 = 8,74 \times 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Ответы: а) $6,65 \times 10^{-2} \text{ м}^3$; б) $8,74 \times 10^{-3} \text{ м}^3$.

Задачи для самостоятельного решения

268. Для некоторого гидрозоля пороги коагуляции электролитов равны:

$C_k(NaNO_3) = 300$ ммоль/л; $C_k(MgCl_2) = 25$ ммоль/л; $C_k(Na_2SO_4) = 295$ ммоль/л;

$C_k(AlCl_3) = 0,5$ ммоль/л. Определите, как заряжены частицы золя.

269. Получен гидрозоль иодида серебра AgJ смешиванием равных объёмов 0,007н. раствора иодида калия KJ и 0,015н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$. В качестве коагуляторов взяли сульфат магния $MgSO_4$ и гексацианоферрата железа (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Какой из этих электролитов будет иметь больший порог коагуляции для данного гидрозоля?

270. Для коагуляции гидрозоля гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$, к 10 мл золя было добавлено в первом случае 2,15 мл 1 н. хлорида калия KCl , во втором – 8,35 мл 0,01н. сульфата натрия Na_2SO_4 и в третьем случае – 4,8 мл 0,001н. фосфата натрия Na_3PO_4 . Вычислите порог коагуляции каждого электролита и определить знак заряда золя.

- 271.** Пороги коагуляции некоторого золя электролитами равны (ммоль/л): $C_k(\text{NaNO}_3) = 262,0$, $C_k(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 23,8$, $C_k(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,54$. Определите, какие ионы электролитов являются коагулирующими, и какой заряд имеют частицы золя.
- 272.** Вычислите порог коагуляции раствора сульфата натрия Na_2SO_4 , если добавление 0,0035 л 0,1 н. Na_2SO_4 вызывает коагуляцию 0,016 л золя.
- 273.** Частицы золя кремниевой кислоты H_2SiO_3 заряжены отрицательно. Как расположатся для этого золя пороги коагуляции в ряду K_2SO_4 , CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$?
- 274.** Порог коагуляции $C_k(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,076$ ммоль/л. Какой объём 0,0003 М $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ требуется для коагуляции 0,034 л золя сульфида мышьяка (III) As_2S_3 ?
- 275.** В три колбы налито по 0,12 л золя гидроксида железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для того чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 0,01 л 1 н хлорида аммония NH_4Cl , а в другую – 0,06 л 0,01 н сульфата натрия Na_2SO_4 , в третью – 0,037 л 0,001 н фосфата натрия Na_3PO_4 . Вычислите порог коагуляции каждого электролита и определите знак заряда частиц золя.
- 276.** При слиянии 0,2 л 0,06 н. NaOH и 0,55 л 0,002 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ получен золь гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Какой из прибавленных электролитов – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , K_2CrO_4 , KBr , MgSO_4 имеет наименьший порог коагуляции?
- 277.** Для коагуляции $1,6 \times 10^{-3}$ м³ некоторого золя потребовалось $1,3 \times 10^{-6}$ м³ раствора NaCl с концентрацией 0,6 кмоль/м³. Определите порог коагуляции золя.
- 278.** Смешиванием равных объемов растворов сульфида натрия Na_2S и нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ получен золь сульфида кадмия CdS . Для различных электролитов пороги коагуляции имеют следующие значения (моль/л): $C_k(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 265$; $C_k(\text{NaCl}) = 250$; $C_k(\text{MgCl}_2) = 290$; $C_k(\text{Na}_3\text{PO}_4) = 0,4$; $C_k(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 15$; $C_k(\text{AlCl}_3) = 300$. Какой из электролитов – сульфида натрия Na_2S или нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – взят в избытке для приготовления золя?
- 279.** Порог коагуляции хлорида натрия NaCl для некоторого золя с положительно заряженными частицами составляет 4,2 ммоль/дм³. Рассчитайте пороги коагуляции этого золя электролитами: а) Na_3PO_4 ; б) ZnSO_4 ; в) AlCl_3 .
- 280.** Порог коагуляции нитрата лития LiNO_3 для золя иодида серебра AgI , частицы которого заряжены отрицательно, равен 165 ммоль/л. Вычислите порог коагуляции нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для этого золя.
- 281.** Определите, как изменится порог коагуляции электролита для золя бромида серебра AgBr , частицы которого заряжены положительно, если для коагуляции 0,12 л этого золя вместо 0,0016 л 0,1 н. раствора сульфата калия K_2SO_4 взят раствор нитрата железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
- 282.** Для коагуляции золя сульфида мышьяка (III) As_2S_3 объемом 0,052 л, можно добавить один из следующих растворов электролитов: 0,0051 л 2,2 н. хлорида натрия NaCl ; 0,0051 л 0,031 н. сульфата натрия Na_2SO_4 ; 0,0041 л 0,00052 н. гексацианоферрата (II) натрия $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У какого из приведенных электролитов наименьший порог коагуляции?
- 283.** Какой концентрации нужно взять раствор хлорида алюминия AlCl_3 , чтобы 0,009 л его хватило для коагуляции 0,135 л золя оксида мышьяка (III) As_2O_3 , если порог коагуляции AlCl_3 для этого золя равен 0,095 ммоль/л?

284. Каким из электролитов: хлоридом аммония NH_4Cl или сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ экономичнее коагулировать золь гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, частицы которого заряжены положительно? Рассчитайте порог коагуляции по хлориду аммония NH_4Cl , если на коагуляцию частиц из 32 м^3 этого золя расходуется $0,34 \text{ м}^3$ 21%-го раствора NH_4Cl (плотность 1062 кг/м^3)

285. Для коагуляции сульфида мышьяка (III) As_2S_3 на 110 м^3 сточных вод расходуется $1,1 \text{ м}^3$ 25%-го раствора хлорида натрия NaCl (плотность 1190 кг/м^3). Рассчитайте порог коагуляции этого золя по хлориду натрия NaCl . Каким объёмом 25%-го раствора хлорида кальция CaCl_2 (плотность 1250 кг/м^3) можно вызвать коагуляцию в 110 м^3 указанного золя?

286. Речную воду перед подачей в цеха завода осветляют: в неё вводят электролит-коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход хлорида натрия NaCl , если расход воды на предприятии составляет $150000 \text{ м}^3/\text{сут}$, а порог коагуляции по NaCl равен 54 моль/м^3 . Укажите знак электрических зарядов взвешенных частиц в речной воде.

287. Речную воду перед подачей в цеха завода осветляют: в неё вводят электролит-коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, если расход воды на предприятии составляет $100000 \text{ м}^3/\text{сут}$, а порог коагуляции по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ равен $0,23 \text{ моль/м}^3$. Укажите знак электрических зарядов взвешенных частиц в речной воде.

288. Речную воду перед подачей в цеха завода осветляют: в неё вводят электролит-коагулятор и образовавшийся ил отстаивают в специальных отстойниках. Рассчитайте расход сульфата железа (II) FeSO_4 , если расход воды на предприятии составляет $200000 \text{ м}^3/\text{сут}$, а порог коагуляции по FeSO_4 равен $0,86 \text{ моль/м}^3$. Укажите знак электрических зарядов взвешенных частиц в речной воде.

289. Отработанные растворы производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде галогенидов. Рассчитайте расход сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на 200 м^3 сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц положительный. Порог коагуляции (в моль/м^3) для одновалентных ионов равен 144; для двухвалентных – 2,45; для трёхвалентных – 0,066.

290. Отработанные растворы производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде галогенидов. Рассчитайте расход сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на 350 м^3 сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц положительный. Порог коагуляции (в моль/м^3) для одновалентных ионов равен 140; для двухвалентных – 2,42; для трёхвалентных – 0,072.

291. Отработанные растворы производства фотоматериалов содержат коллоидное серебро в виде галогенидов. Рассчитайте расход сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на 100 м^3 сточных вод, предполагая, что знак электрических зарядов коллоидных частиц отрицательный. Порог коагуляции (в моль/м^3) для одновалентных ионов равен 143; для двухвалентных – 2,44; для трёхвалентных – 0,065.

292. После добавления к пробе сточных вод объёмом $5,2 \times 10^{-2} \text{ м}^3$ раствора хлорида натрия NaCl (плотность 1190 кг/м^3) объёмом $2,4 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ и концентрацией

25% в ней появляются хлопья. Рассчитайте порог коагуляции рассматриваемого золя по отношению к NaCl . Рассчитайте, каким будет расход 25%-го раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (плотность 1280 кг/м³) на подготовку этих сточных вод к очистке от коллоидных частиц, если знак электрических зарядов коллоидных частиц положительный.

293. После добавления к пробе сточных вод объёмом $5,2 \times 10^{-2} \text{ м}^3$ раствора хлорида натрия NaCl (плотность 1190 кг/м³) объёмом $2,4 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ и концентрацией 25% в ней появляются хлопья. Рассчитайте порог коагуляции рассматриваемого золя по отношению к NaCl . Рассчитайте, каким будет расход 25%-го раствора сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (плотность 1280 кг/м³) на подготовку этих сточных вод к очистке от коллоидных частиц, если знак электрических зарядов коллоидных частиц отрицательный.

294. Образование гидрозоля вещества С возможно при достаточно медленном введении вещества А в разбавленный раствор вещества В. Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золя. Объясните, какой из коагуляторов является наиболее экономичным этого золя?

	A	B	C	Коагулятор
1	KH_2SbO_4	NaCl	NaH_2SbO_4	K_2SO_4 ; NH_4Cl ; FeCl_3 ;
2	NaOH	MgCl_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{Ac})_2$; KCl ; AlCl_3 ;
3	AgNO_3	NH_4CNS	AgCNS	NaAc ; KNO_3 ; Na_2SO_4 ;
4	H_2SO_4	CaCl_2	CaSO_4	AlCl_3 ; ZnCl_2 ; NaAc ;
5	AgNO_3	NaI	AgI	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; NaF ; K_2SO_4 ;

295. См. условие задачи 294.

	A	B	C	Коагулятор
1	CaSO_4	BaCl_2	BaSO_4	AlCl_3 ; NH_4Cl ; $\text{Zn}(\text{Ac})_2$;
2	AgNO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Ag_2S	KAc ; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; Na_2SO_4 ;
3	NaOH	AlCl_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	KNO_3 ; Na_2SO_4 ; CaCl_2 ;
4	NH_4OH	CrCl_3	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	KCl ; Na_2SO_4 ; BaCl_2 ;
5	NH_4OH	BeCl_2	$\text{Be}(\text{OH})_2$	AlCl_3 ; NH_4Cl ; $\text{Zn}(\text{Ac})_2$;

296. См. условие задачи 294.

	A	B	C	Коагулятор
1	NaOH	ZnCl_2	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	K_2SO_4 ; NaAc ; SrCl_2 ;
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	MnCl_2	MnS	K_2SO_4 ; BaBr_2 ; NaCl ;
3	NaOH	FeCl_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	KNO_3 ; Na_2SO_4 ; MgCl_2 ;
4	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	K_2SO_4	BaSO_4	AlCl_3 ; NH_4Cl ; $\text{Zn}(\text{Ac})_2$;
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	ZnCl_2	ZnS	NaCl ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;

297. См. условие задачи 294.

	A	B	C	Коагулятор
1	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	CoCl_2	CoS	K_2SO_4 ; NaCl ; CaCl_2 ;
2	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	SnCl_2	SnS	$\text{Ca}(\text{Ac})_2$; Na_2SO_4 ; KCl ;
3	H_2S	CdCl_2	CdS	CaBr_2 ; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NaCl ;
4	HCl	AgNO_3	AgCl	NH_4NO_3 ; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; K_2SO_4 ;
5	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	NiCl_2	NiS	Na_2SO_4 ; NH_4Cl ; SrCl_2 ;

298. См. условие задачи 294.

	A	B	C	Коагулятор
1	KI	AgNO ₃	AgI	Ca(NO ₃) ₂ ; NaF; K ₂ SO ₄ ;
2	H ₂ SO ₄	Hg(NO ₃) ₂	Hg ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃ ; KNO ₃ ; Zn(Ac) ₂ ;
3	AgNO ₃	K ₂ CrO ₄	Ag ₂ CrO ₄	NH ₄ NO ₃ ; Zn(NO ₃) ₂ ; NaAc;
4	KI	Hg ₂ (NO ₃) ₂	Hg ₂ I ₂	Zn(NO ₃) ₂ ; KNO ₃ ; NaAc;
5	K ₄ [Fe(CN) ₆]	FeCl ₃	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	NH ₄ NO ₃ ; K ₂ SO ₄ ; AlCl ₃ ;

299. См. условие задачи 294.

	A	B	C	Коагулятор
1	HCl	Pb(NO ₃) ₂	PbCl ₂	ZnCl ₂ ; NaNO ₃ ; Kac;
2	HCl	Na ₂ SiO ₃	H ₂ SiO ₃	Al(NO ₃) ₃ ; Na ₂ SO ₄ ; NH ₄ Cl
3	H ₂ SO ₄	Pb(NO ₃) ₂	PbSO ₄	NaAc; Zn(NO ₃) ₂ ; (NH ₄) ₂ SO ₄
4	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	CaAc; Ba(NO ₃) ₂ ; KNO ₃
5	KI	Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂	NH ₄ NO ₃ ; Ca(OH) ₂ ; AlBr ₃ ;

300. См. условие задачи 294.

	A	B	C	
1	(NH ₄) ₂ S	Pb(NO ₃) ₂	PbS	NaAc; Ca(NO ₃) ₂ ; Al(NO ₃) ₃
2	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	AgNO ₃	Ag ₂ C ₂ O ₄	KAc; NH ₄ NO ₃ ; Hac
3	BaCl ₂	NaF	BaF ₂	Cu(NO ₃) ₂ ; FeCl ₃ ; KBr
4	NaOH	Bi(NO ₃) ₂	Bi(NO) ₃	NH ₄ NO ₃ ; NaNO ₃ ; NaAc
5	AgNO ₃	Na ₃ AsO ₄	Ag ₃ AsO ₄	NH ₄ NO ₃ ; Na ₂ SO ₄ ; HNO ₃

301. См. условие задачи 294.

	A	B	C	
1	SrCl ₂	NaF	SrF ₂	NH ₄ NO ₃ ; ZnCl ₂ ; NaAc
2	H ₂ S	Hg(NO ₃) ₂	HgS	Ca(NO ₃) ₂ ; Ba(NO ₃) ₂ ; NH ₄ Ac
3	H ₂ S	CuSO ₄	CuS	CaCl ₂ ; HCl; NaSO ₄
4	NiSO ₄	Na ₂ S	NiS	Na ₂ SO ₄ ; NH ₄ Cl; SrCl ₂
5	H ₂ S	Bi(NO ₃) ₂	Bi ₂ S ₃	NaNO ₃ ; NH ₄ Ac; HCl

302. См. условие задачи 294.

	A	B	C	
1	KI	Hg(NO ₃) ₂	HgI ₂	Zn(Ac) ₂ ; KNO ₂ ; NH ₄ NO ₃
2	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Zn(NO ₃) ₂	Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	K ₂ SO ₄ ; NaCl; NH ₄ NO ₃
3	K ₃ [Fe(CN) ₆]	FeSO ₄	Fe ₃ [Fe(CN) ₆]	NH ₄ NO ₃ ; KNO ₃ ; NaCl
4	Pb(CH ₃ COO) ₂	(NH ₄) ₂ S	PbS	Ca(Ac) ₂ ; NaNO ₃ ; Al(NO ₃) ₃
5	NaOH	TiCl ₄	TiO(OH) ₂	K ₂ C ₂ O ₄ ; NH ₄ OH; AlCl ₃

303. См. условие задачи 294.

	A	B	C	
1	AgNO ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ag ₄ [Fe(CN) ₆]	NaAc; NH ₄ NO ₃ ; H ₂ SO ₄
2	H ₂ S	Na ₃ AsO ₄	As ₂ S ₃	Na ₂ SO ₄ ; NH ₄ Cl; CaCl ₂
3	AgNO ₃	Na ₂ SiO ₃	Ag ₂ SiO ₃	NH ₄ Cl; HAc; KNO ₃
4	KBr	AgNO ₃	AgBr	NaNO ₃ ; K ₂ SO ₄ ; Ca(OH) ₂
5	AgNO ₃	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Ag ₃ [Fe(CN) ₆]	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; NaAc

Тема 6. Лиофобные дисперсные системы (микрогетерогенные системы)

Дисперсные системы – гетерогенные системы, состоящие из двух или не скольких фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз обычно образует непрерывную дисперсную среду, в объёме которой расположены дисперсная фаза (или несколько дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твёрдых аморфных частиц, капель или пузырьков.

Если частицы дисперсной фазы имеют размеры от 1 мкм и выше, то такие системы называют микрогетерогенными. Условно их обозначают в виде дроби, числитель которой указывает агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсной среды. На этом обычно и основана классификация микрогетерогенных систем:

Т/Ж – суспензия; Ж₁/Ж₂ – эмульсии; Г/Ж – пены;
Т, Ж/Г – аэрозоли; Т/Г – порошки.

Задачи для самостоятельного решения

- 304.** Какие системы называются суспензиями? В чём состоит их принципиальное отличие от лиофобных золей?
- 305.** По каким признакам классифицируются суспензии?
- 306.** Какие классы веществ используются в качестве стабилизаторов суспензий? Какие факторы устойчивости при этом реализуются?
- 307.** Что называется сенсибилизацией?
- 308.** Перечислите методы разрушения разбавленных суспензий.
- 309.** Чем определяется возможность образования структуры в суспензии? Какие факторы влияют на структурообразование?
- 310.** Какими характерными свойствами обладают пасты? Механические свойства паст.
- 311.** Что называется тиксотропией? Чем она количественно характеризуется?
- 312.** Характерно ли для паст явление синерезиса?
- 313.** Какой график называется интегральной кривой распределения частиц? Какие данные можно получить из этой кривой?
- 314.** Как строится дифференциальная кривая распределения? Какую информацию получают при анализе этой кривой?
- 315.** Какие системы называются эмульсиями? Как они классифицируются?
- 316.** Какие факторы агрегативной устойчивости эмульсии вы знаете?
- 317.** Какие вы знаете типы эмульгаторов? Какие факторы устойчивости играют главную роль в случае разных эмульгаторов?
- 318.** Сформулируйте правило Банкрофта.
- 319.** Как определить тип эмульсии?
- 320.** Что называется обращением фаз эмульсии?
- 321.** Какие существуют методы разрушения эмульсии?
- 322.** Перечислите области практического использования эмульсий.

- 323.** Почему лекарственные препараты, предназначенные для наружного применения, готовят в виде обратных эмульсий, а принимаемые внутрь – в виде прямых эмульсий?
- 324.** Какие системы называются пенами? Как они обозначаются?
- 325.** Как классифицируются пены? Что называется кратностью пены?
- 326.** С помощью каких величин оценивают дисперсность пены? Какие существуют методы определения дисперсности?
- 327.** Являются ли пены термодинамически устойчивыми системами?
- 328.** В чем заключается седиментационная устойчивость пены?
- 329.** Что понимается под агрегативной устойчивостью пены?
- 330.** Какие вещества используют в качестве пенообразователей?
- 331.** Какие вы знаете факторы устойчивости пены?
- 332.** Как можно предотвратить образование пены в технологическом процессе?
- 333.** Какие существуют методы разрушения пен?
- 334.** Какие системы называют аэрозолями, как они обозначаются? По каким признакам и как классифицируют аэрозоли?
- 335.** На какие группы делятся методы получения аэрозолей? Какими основными факторами определяются свойства аэрозолей?
- 336.** В чем состоит сходство и различие оптических свойств аэрозолей и лиазолей? В чем состоит отличие электрических свойств аэрозолей и лиазолей?
- 337.** В чем состоит сущность таких явлений, как термофорез, термопреципитация, фотофорез?
- 338.** Какие факторы способствуют коагуляции аэрозолей? Какими методами может осуществляться разрушение аэрозолей?
- 339.** Каков принцип действия аэрозольного баллончика? Какие вещества называются пропеллентами? Какие пропелленты вы знаете?
- 340.** Какие дисперсные системы называются порошками, по каким признакам они классифицируются?
- 341.** Какие методы получения порошков вам известны? Какие химические реакции лежат в основе конденсационного метода?
- 342.** Что называется когезией? Может ли когезия определять насыпную массу порошка?
- 343.** В чем состоит сущность аутогезии? Чем она определяется?
- 344.** К чему приводит увеличение межфазной удельной поверхности порошка? Что называется критическим размером порошка?
- 345.** Перечислите характерные свойства порошков. От чего зависит распыляемость порошка?
- 346.** Что называется флуидизацией? Какими способами создают псевдоожиженные системы?
- 347.** Перечислите важнейшие методы гранулирования.
- 348.** Какие факторы влияют на слеживание порошка? Как можно бороться со слеживанием?

Тема 7. Лиофильные дисперсные системы

ПАВ – это вещества, добавление которых в гетерогенную систему уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз. При этом во всём интервале концентраций вплоть до насыщенного раствора ПАВ находятся в молекулярно-дисперсном состоянии, т.е. системы являются гомогенными.

Коллоидные ПАВ – это вещества, которые не только снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, но при определённых концентрациях способны к самопроизвольному мицеллообразованию, т.е. к образованию новой фазы.

Отличительная особенность коллоидных ПАВ заключается только в длине углеводородного радикала. Низкомолекулярные спирты, амины и органические кислоты, имеющие незначительную длину углеводородной цепи, образуют истинные (гомогенные) растворы. При удлинении углеводородной цепи до 8-10 атомов углерода и более молекулы ПАВ способны образовывать в растворе мицеллы, т.е. агрегаты, состоящие из десятков и даже сотен молекул ПАВ.

Мицеллы коллоидных ПАВ формируют дисперсную фазу, при этом образуется граница раздела фаз между мицеллами и растворителем – дисперсионной средой.

Такие растворы характеризуются свойствами коллоидных растворов – дисперсностью и гетерогенностью – и называются лиофильными коллоидными растворами.

Концентрация ПАВ в растворе, при которой истинный раствор ПАВ переходит в коллоидный, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Коллоидные ПАВ делятся на ионогенные и неионогенные ПАВ.

Ионогенные ПАВ в свою очередь подразделяются на катионные, анионные и амфолитные ПАВ.

Катионные ПАВ – это ПАВ, которые в растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона.

Амфолитные ПАВ – это ПАВ, содержащие одновременно как кислотные, так и основные функциональные группы, и в зависимости от среды проявляющие свойства как кислотных, так и основных ПАВ.

Неионогенные ПАВ – это ПАВ, которые в растворах не распадаются на ионы.

Высокомолекулярными соединениями называются вещества, имеющие молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов а.е.м. Температура кипения ВМС значительно выше температуры разложения, поэтому они существуют, как правило, только в жидком или твёрдом состоянии.

При полимеризации или поликонденсации получают макромолекулы различных размеров. Поэтому говорят о полидисперсности полимера и о средней молекулярной массе.

Высокомолекулярные соединения не летучи, не способны перегоняться, при повышенной температуре размягчаются постепенно и не имеют определённой температуры плавления.

ВМС классифицируют по различным признакам.

1. По происхождению ВМС делятся на природные (натуральные) и синтетические.
2. По химическому составу различают органические (белки, полисахариды, каучук, полиэтилен) и неорганические ВМС («пластическая» сера, слюда, алюмосиликаты, графит, алмаз).
3. По структуре молекул различают линейные, пространственные, разветвлённые полимеры.

Растворение ВМС является самопроизвольным процессом и сопровождается уменьшением свободной энергии. По этой причине растворы полимеров термодинамически неустойчивы, не требуют присутствия стабилизаторов и являются лиофильными системами. Сухой остаток ВМС может произвольно переходить в раствор. Перечисленные признаки характерны для истинных растворов.

Задачи для самостоятельного решения

- 349.** Что общего и в чем состоит различие между низкомолекулярными и коллоидными ПАВ? Какова структура мицеллы Гартли?
- 350.** Что называется критической концентрацией мицеллообразования?
- 351.** Что характеризует величина ГЛБ?
- 352.** Чем объяснить, что процесс мицеллообразования является самопроизвольным? Какое явление называется солюбилизацией?
- 353.** На чем основано моющее действие коллоидных ПАВ? Каково практическое значение коллоидных ПАВ?
- 354.** Какие процессы происходят в растворах коллоидных ПАВ по мере увеличения концентрации?
- 355.** Какие соединения называются высокомолекулярными? Как их можно классифицировать по происхождению, по строению молекул?
- 356.** В чем состоят сходство и различия между растворами низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений?
- 357.** Почему растворы ВМС являются термодинамически устойчивыми? В чем состоят сходство и различия между растворами ВМС и коллоидными растворами?
- 356.** Какой процесс называется набуханием, и какой величиной оно характеризуется? В чем состоят особенности ограниченного и неограниченного набухания?
- 357.** Как изменяются энталпия, энтропия и свободная энергия Гиббса при набухании?
- 358.** Какие ВМС называются полиэлектролитами? На какие группы делятся полиэлектролиты?
- 359.** Каково строение молекулы белка? Как диссоциирует молекула белка в кислой и щелочной среде?
- 360.** Что называется изоэлектрической точкой белка?

Пересчет водородного показателя (рН) на активность ионов (концентрацию) водорода (a_H^+) и обратно

Вычисление a_H^+ по известному рН производят следующим образом: находят в первом вертикальном столбце первый знак мантиссы величины рН и в первой горизонтальной строке второй знак этой мантиссы. В точке пересечения линий, идущих от найденных цифр, получают значения a_H^+ , которые надо еще умножить на 10 в степени, равной характеристике рН, взятой с отрицательным знаком. Например, $pH = 7,25$; $a_H^+ = 0,562 \cdot 10^{-7}$.

Вычисление рН по известной величине a_H^+ осуществляется в следующем порядке: пересчитывают величину a_H^+ так, чтобы она выражалась числом, начинающимся с нуля и умноженным на 10 в некоторой отрицательной степени. Затем это число (или близкое к нему) находят в середине таблицы и, двигаясь от него влево и вверх, получают два знака после запятой в числе рН. Характеристика рН будет равна той степени, в которую возведено 10 в пересчитанном числе a_H^+ , но с положительным знаком.

Например, $a_H^+ = 3,48 \cdot 10^{-7} = 0,348 \cdot 10^{-6}$; $pH = 6,46$.

Таблицу можно использовать и в других аналогичных случаях.

Сотые доли рН											
Десятые доли рН											
	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09	
Значения a_H^+											
,0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813	
,1	0,794	0,766	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646	
,2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,537	0,525	0,513	
,3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407	
,4	0,398	0,489	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324	
,5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257	
,6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,209	0,204	
,7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	0,174	0,170	0,166	0,162	
,8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129	
,9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	0,102	

Образец заполнения титульного листа

Министерство образования и науки РТ

Альметьевский государственный нефтяной институт

Кафедра прикладной химии

Контрольная работа

по физической и колloidной химии

вариант № _____

Выполнил: ст. гр. _____
(указать номер группы)

(Ф.И.О.)

Принял: _____
(подпись преподавателя)

Альметьевск 201__ г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа. / Под ред. Петрухина О.М. – М., 2001.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М., 2003.
3. Гельфман М.И. Коллоидная химия. – М., «Лань», 2003.
4. Гельфман М.И. Практикум по физической химии. – М., «Лань», 2004.
5. Гельфман М.И. Практикум по коллоидной химии. – М., «Лань», 2005.
6. Глинка Н.Л. Общая химия. – М., 2005.
7. Еремин В.В. Задачи по физической химии. – М., «Экзамен», 2005.
8. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М., 2003.
9. Зимон А.Д. Физическая химия. – М., 2003.
10. Ипполитов Е.Г., Артемов А.В., Батраков В.В. Физическая химия. – М., 2005.
11. Кругляков П.М., Лещенко Н.Ф. Физическая и коллоидная химия. – М., 2007.
12. Мищенко К.П. Практические работы по физической химии. – Спб., «Профессия», 2002.
13. Музыкантов В.С. Задачи по химической термодинамике. – М., «Химия», 2004.
14. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М., 2005.
15. Стромберг А.Г. Физическая химия. – М., Высшая школа, 2009.
16. Цитович И.К. Курс аналитической химии. – М., 2007.
17. Щукин Е.Д. Коллоидная химия. – М., Высшая школа, 2006

Подписано в печать 19.06.2014 г.

Формат 60×84/16

Печать RISO Объем 3 ус.печ.л.

Тираж 50 экз. Заказ № 194

ТИПОГРАФИЯ

АЛЬМЕТЬЕВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО

НЕФТЯНОГО ИНСТИТУТА

423452, Татарстан, г. Альметьевск, ул. Ленина, 2