**9. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала реакции N2(г) + 2Н2О(ж) = NH4NO2 (ж) и дать заключение о направлении ее протекания при стандартных условиях, если для Н2О(ж) равна – 237,4 кДж/моль, а для NH4NO2(ж) равна – 115,8 кДж/моль.**



Решение.

Изобарно-изотермический потенциал реакции рассчитывается так же, как и тепловой эффект реакции – по стандартным теплотам образования веществ:



Следовательно, реакция может идти в обратном направлении.



**17. При температуре 298 К реакция заканчивается через 2,5 ч. Рассчитать, при какой температуре она закончится через 20 мин., если температурный коэффициент реакции равен 3.**

Решение.



Ответ: 297 К.

**25. Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа.**

В соответствии с законом действующих масс для произвольной реакции

а A + b B = c C + d D

уравнение скорости прямой реакции можно записать:

,



а для скорости обратной реакции: .



По мере протекания реакции слева направо концентрации веществ А и В будут уменьшаться и скорость прямой реакции будет падать. С другой стороны, по мере накопления продуктов реакции C и D скорость реакции справа налево будет расти. Наступает момент, когда скорости υ 1 и υ 2 становятся одинаковыми, концентрации всех веществ остаются неизменными, следовательно,

,



Откуда Kc = k1 / k2 = .



Постоянная величина Кс, равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, количественно описывает состояние равновесия через равновесные концентрации исходных веществ и продуктов их взаимодействия (в степени их стехиометрических коэффициентов) и называется константой равновесия. Константа равновесия является постоянной только для данной температуры, т.е.

Кс = f (Т). Константу равновесия химической реакции принято выражать отношением, в числителе которого стоит произведение равновесных молярных концентраций продуктов реакции, а в знаменателе – произведение концентраций исходных веществ.

Если компоненты реакции представляют собой смесь идеальных газов, то константа равновесия (Кр) выражается через парциальные давления компонентов:

Kp = .



Для перехода от Кр к Кс воспользуемся уравнением состояния P · V = n·R·T. Поскольку

, то P = C·R·T.



Тогда .



Из уравнения следует, что Кр = Кс при условии, если реакция идет без изменения числа моль в газовой фазе, т.е. когда (с + d) = (a + b).

Если реакция (1.33) протекает самопроизвольно при постоянных Р и Т или V и Т, то значения G и F этой реакции можно получить из уравнений:

,



где С А, С В, С С, С D – неравновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

,



где Р А, Р В, Р С, Р D – парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.

Два последних уравнения называются уравнениями изотермы химической реакции Вант-Гоффа. Это соотношение позволяет рассчитать значения G и F реакции, определить ее направление при различных концентрациях исходных веществ.

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

2 СО (г) = СО 2 (г)  + С (т)

константа равновесия записывается в виде

.



Зависимость константы равновесия от температуры (для температуры Т2 относительно температуры Т1) выражается следующим уравнением Вант-Гоффа:

,



где Н0 – тепловой эффект реакции.

Для эндотермической реакции (реакция идет с поглощением тепла) константа равновесия увеличивается с повышением температуры, система как бы сопротивляется нагреванию.

**33. Эбулиоскопическая константа воды равна 0,512. Рассчитать, при какой температуре кипит 5 %-ный раствор сахарозы в воде.**

Решение.

Повышение температуры кипения раствора



г/моль



Температура кипения Т = То +Ткип=373 К+78К=451К

**59. Свойства дисперсных систем и растворов ВМС, их сходство и отличие. Пояснить, какими путями можно перейти от истинного раствора ВМС к дисперсной системе.**

Основными отличительными особенностями дисперсных систем являются:

а) способность к рассеиванию ими света;

б) медленная диффузия частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде;

в) способность к диализу;

г) агрегативная неустойчивость дисперсной фазы, которая определяется выделением частиц из дисперсионной среды при добавлении к системе электролитов или под влиянием других внешних воздействий.

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

При помещении ВМС в растворитель происходит поглощение растворителя и соответствующее увеличение объема и массы полимера, идет процесс набухания.

Если каким-либо способом воспрепятствовать увеличению объема ВМС при его набухании, то со стороны ВМС может проявляться чрезвычайно высокое давление набухания, достигающее нескольких атмосфер (пример – дробление скал древесными клиньями, заливаемыми водой).

Процесс набухания высокомолекулярного вещества связан с взаимодействием макромолекул с молекулами растворителя, и степень набухания ВМС зависит как от природы ВМС, так и от природы растворителя. Набухание полярного ВМС протекает только в полярном растворителе, а неполярного – только в неполярном (полезно вспомнить эмпирическое правило: подобное растворяется в подобном).

Добавление к истинному раствору ВМС электролитов уменьшает сольватирующую способность растворителя – в итоге система может быть нарушена, т.е. может произойти выделение высокомолекулярного вещества из раствора, и полимер как бы отделится от растворителя (появляются волокна, хлопья, творожистые осадки). Этот процесс называется высаливанием.

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

Процесс высаливания может приводить к появлению в системе другой жидкой студнеобразной фазы в виде мельчайших капель, концентрация ВМС в которых выше, чем в исходном растворе.

Растворам ВМС свойственно осмотическое давление, которое, однако, значительно выше, чем рассчитываемое по уравнению Вант-Гоффа Это связано с тем, что роль кинетического элемента могут играть в одной макромолекуле сразу несколько ее сегментов. Поэтому значение осмотического давления будет повышаться с увеличением гибкости макромолекулы. На использовании этого явления разработан метод определения молярных масс высокополимеров в разбавленных растворах путем измерения в растворе осмотического давления.

Макромолекулы ВМС обладают диффузионной способностью, близкой к диффузии компонентов в дисперсных системах.

Многие ВМС содержат ионогенные (т.е. способные образовывать ионы) группы, поэтому представляют собой полиэлектролиты (полимерные электролиты), склонные к ионизации в растворе. Так, растворимый крахмал содержит в макромолекуле кислотные – СООН-группы, а агар-агар –SО3Н-группы, которые в растворе могут диссоциировать с отщеплением иона водорода. Некоторые ВМС имеют в своем составе основные –NН2 или (при присоединении молекулы воды) –NН3ОН-группы. Таким образом, длинная молекула высокомолекулярного электролита, продиссоциировавшая в воде, представляет собой один полиион с жестко закрепленными фиксированными –СОО ¯, –NН3+– или другими ионами, а около этой полимерной цепочки располагаются подвижные противоионы, заряды которых эквивалентны заряду полииона. Обычно на одно элементарное звено макромолекулы ионогенного полимера приходится одна ионогенная группа. Две ионогенные группы (–СООН и –NН3ОН) в своем составе имеют белки, причем в большинстве белков соотношение этих групп неодинаково. Так, в растворах глиадина пшеницы, протамина и других превалируют основные группы, а в таких белках, как казеин, коллаген, альбумин и других преобладают ионогенные группы кислотной природы. Молекулу белка можно схематично изобразить:

НОН3N – R – СООН,

где R – длинная углеводородная цепочка, содержащая также группы – СОNН–.

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

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

ОН− + Н3N+ – R – СОО− + Н+.

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

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

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

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

Свойства дисперсных систем и ВМС имеют сходства и отличия.

Сходства: как и дисперсные системы, ВМС присущи явления осмоса, диффузии и коагуляции (обратимой и необратимой).

Различия: явления высаливания и денатурации присущи только ВМС.

Процессом образования дисперсных систем из ВМС можно считать процесс высаливания.

**67. Определить частичную концентрацию гидрозоля Al2O3, если его массовая концентрация 0,3 г/л, коэффициент диффузии сферических частиц золя 2·10-6 м2/сут., плотность гидрозоля 4 г/см3, вязкость дисперсионной среды 10-3 н·с/м2 и температура 293 К.**

Из уравнения Эйнштейна радиус частицы:



где NА – число Авогадро, 6 10 23 молекул/моль;

η – вязкость дисперсионной среды, Н с/м2(Па с);

r – радиус частицы, м;

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

T – абсолютная температура, К;

число 3,14.



Находим массу частицы:



Находим концентрацию частицы:



Ответ: 0,053 г/см3

**75. Адсорбция на поверхности раздела Ж/Г. Адсорбционное уравнение Гиббса, его анализ и область использования. Адсорбция – процесс самопроизвольного поглощения вещества (адсорбтива) поверхностью адсорбента. Уравнение Гиббса устанавливает взаимосвязь величины адсорбции (Г,кмоль/кг или кмоль/м2) с изменением поверхностного натяжения (Дж/м2 от концентрации раствора (С, кмоль/л).**

,



где С – концентрация раствора, кмоль/л;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

d/dС – производная, являющаяся мерой поверхностной активности; может быть определена графически по зависимости поверхностного натяжения от концентрации (при 0).

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

**83. Написать формулы мицелл: Al(OH)3, стабилизированной AlCl3; SiO2, стабилизированной H2SiO3. Для какой из указанных мицелл лучшим коагулятором является FeCl3, Na2SO4?**

[m (SiO2) n Si4+ (n -x) 2-]х+ x –



[m (AlCl3) n Cl– · (n -x) Al3+]х– x Al3+) Лучшим коагулятором будет FeCl3.

**94. Защита коллоидных частиц с использованием ВМС. Механизм защитного действия. Белки, углеводы, пектины как коллоидная защита.**

Коллоидная защита – стабилизация дисперсной системы путем образования адсорбционной защитной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы. Белки, пектины и углеводы выступают как стабилизаторы дисперсных систем, предохраняющих системы от дальнейшей коагуляции или седиментации.

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

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

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

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

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

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

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

Синерезис – это самопроизвольное выделение жидкости из геля, т.е. это явление, обратное набуханию. Многие гели, особенно тиксотропные, с низким содержанием дисперсной фазы со временем сжимаются и выделяют часть интермицеллярной жидкости. В результате процесса синерезиса, являющегося отображением непрочного состояния жидкости в гелях, образуются 2 фазы – жидкая (раствор ВМС в растворителе) и студнеобразная (раствор растворителя в ВМС). Например, жидкость, выделяющаяся после образования простокваши, является слабоконцентрированным золем.

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

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов Б. В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. – Л.: Химия, 1989.
2. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1983.
3. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова Е. М. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1990.
4. Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Коллоидная химия. – М.: Химия, 2001.
5. Зимон А. Д., Лещенко Н. Ф. Физическая химия. – М.: Химия, 2000.
6. Киселев Е. В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1983.
7. Кнорре Д. Г. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1990.
8. Стромберг А. Г. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001.
9. Степин Б. Д. Международные системы единиц физических величин в химии. – М.: Высшая школа, 1990.
10. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1995.
11. Хмельницкий Р. А. Физическая и коллоидная химиия. – М.: Высшая школа, 1988.