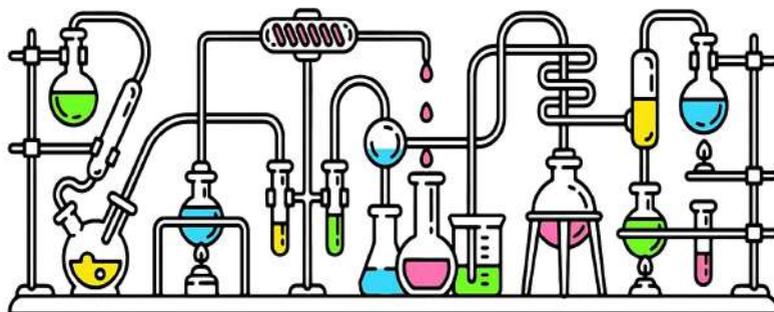


Л. П. БОНДАРЕВА, Т. В. МАСТЮКОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

(Теория и практика)



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**ФГБОУ ВО
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»**

Л. П. БОНДАРЕВА, Т. В. МАСТЮКОВА

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ**

(Теория и практика)

**Утверждено
редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия**

**ВОРОНЕЖ
2019**

УДК 544 + 541.18 (075)

ББК Г 6 я 7

Б81

Научный редактор профессор Т. А. КУЧМЕНКО

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра физической химии

Воронежского государственного университета;

д-р. хим. наук А. С. ШЕСТАКОВ

(Воронежский государственный университет)

Печатается по решению

редакционно-издательского совета

Воронежского государственного университета инженерных технологий

Бондарева, Л. П.

Б81 Физическая и коллоидная химия (Теория и практика) [Текст] : учеб. пособие / Л. П. Бондарева, Т. В. Мастюкова; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. Воронеж: ВГУИТ, 2019. – 287 с.

ISBN 978-5-00032-409-7

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями ФГОС ВО подготовки выпускников по направлениям 18.03.01 – Химическая технология, 18.03.02 – Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии, 19.03.01 – Биотехнология, 19.03.02 – Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 – Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 – Технология продукции и организация общественного питания, 20.03.01 – Техносферная безопасность. Оно предназначено для аудиторной и самостоятельной работы по дисциплине блока Б1 «Физическая и коллоидная химия». Приведены учебно-исследовательские работы; показано применение теоретических положений физической и коллоидной химии к исследованию свойств реальных систем.

1708000000- 30
Б 1708000000- 30 Без объявл.
ОК2(03)– 2019

УДК 544 + 541.18 (075)
ББК Г 6 я 7

ISBN 978-5-00032-409-7

© Бондарева Л. П., Мастюкова Т. В., 2019
© ФГБОУ ВО «Воронеж. гос. ун-т инж. технол.», 2019

Оригинал-макет данного издания является собственностью Воронежского государственного университета инженерных технологий, его воспроизведение (воспроизведение) любым способом без согласия университета запрещается.

От авторов

Учебное пособие соответствует программе дисциплины «Физическая и коллоидная химия» и охватывает основные разделы курса, читаемого обучающимся по направлениям подготовки 18.03.01 – «Химическая технология», 18.03.02 – «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 19.03.01 – «Биотехнология», 19.03.02 – «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 – «Продукты питания животного происхождения», 19.03.04 – «Технология продукции и организация общественного питания», 20.03.01 – «Техносферная безопасность». Учебное пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы обучающихся очной и заочной формы обучения.

Пособие состоит из двух разделов – физическая химия и коллоидная химия, содержит краткие теоретические сведения по основным разделам курса, методику проведения лабораторных работ и обработки опытных данных, вопросы для самоконтроля и задания для самостоятельной работы обучающихся. Пособие позволяет овладеть методами экспериментальных исследований, приобрести навыки обработки результатов и их анализа, организовать самостоятельную работу обучающегося.

Область профессиональной деятельности выпускников бакалавриата включает способы и средства получения материалов и веществ с помощью физико-химических, химических и биохимических процессов. Поэтому учебное пособие ориентировано не столько на изложение основных теоретических положений физической и коллоидной химии, сколько на применение знаний для решения конкретных практических задач. Данный подход соответствует требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования и способствует успешному формированию ряда общепрофессиональных и профессиональных компетенций выпускников.

Список условных обозначений и сокращений

- A – абсолютная адсорбция, адсорбция
 A_{\max} – предельная, максимальная адсорбция
 Γ – избыточная (Гиббсовская) адсорбция
 A – работа
 a – активность
 a_{\pm} – средняя ионная активность
 C_p – изобарная теплоемкость
 C_v – изохорная теплоемкость
 c – молярная концентрация
 D – дисперсность
 E – разность потенциалов в гальваническом элементе
 E_+, E_- – потенциал электрода
 F – энергия Гельмгольца, число Фарадея
 f – летучесть (фугитивность)
 G – энергия Гиббса
 H – энтальпия
 I – ионная сила
 i – степень набухания
 K – константа равновесия
 k – константа скорости химической реакции
 K_{Γ} – константа Генри
 m – молярная концентрация
 M – молекулярная масса
 n_i – количество моль i -го вещества
 N_A – число Авогадро
 p – давление
 Q – теплота
 R – универсальная газовая постоянная, электрическое сопротивление
 S – энтропия
 s – площадь
 $s_{уд}$ – удельная площадь поверхности раздела фаз
 T – абсолютная температура
 τ – время
 t_i – число переноса i -го иона

U – внутренняя энергия
 u – абсолютная подвижность иона
 V – объем, разведение
 W – термодинамическая вероятность
 w – скорость реакции
 x – мольная доля
 z – заряд иона
 α – степень диссоциации
 γ – коэффициент активности
 γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности
 ε – диэлектрическая проницаемость
 ε_0 – электрическая постоянная
 κ – удельная электрическая проводимость
 ϕ – поверхностный потенциал (потенциал ядра)
 λ – молярная электрическая проводимость, подвижность
 μ – химический потенциал
 ν – стехиометрический коэффициент
 π – осмотическое давление
 ρ – плотность
 σ – поверхностное натяжение
 $\tau_{1/2}$ – время полупревращения
 ν_j, ν_i – стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции
 ν_1 – численная концентрация дисперсной фазы
 ζ – электрокинетический потенциал (потенциал частицы)

ВМС – высокомолекулярные соединения
ДЭС – двойной электрический слой
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
ПАВ – поверхностно активные вещества
ПБК – порог быстрой коагуляции

Некоторые физические постоянные

Наименование	Обозначение	Значение	Единицы измерения в СИ
Вязкость воды при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	η_0	890,2	Па·с
Газовая постоянная	R	8,31451	Дж/(моль·К)
Поверхностное натяжение воды при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	σ	$71,96 \cdot 10^{-3}$	Дж/м ²
Постоянная Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Число Фарадея	F	96485,309	Кл/моль
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Ф/м
Элементарный заряд	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	Кл

Раздел 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Физическая химия – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая закономерности их протекания на основе общих принципов физики, изучает свойства веществ и химические реакции в совокупности с сопутствующими им физическими явлениями.

Возникновение физической химии относится к середине XVIII в. и связано с именем великого русского ученого М. В. Ломоносова. В 1752 г. он написал «Введение в истинную физическую химию», в котором дал определение близкое к современному: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики, то, что происходит в сложных телах при химических операциях». В конце XIX в. физическая химия стала учебной дисциплиной во всех вузах, готовящих специалистов по естественным наукам.

Задачи физической химии – установление связи между строением вещества и его реакционной способностью, законов протекания химических процессов: возможности их осуществления, направления, механизма, скорости и конечных результатов при различных условиях и свойствах веществ.

Практическое значение физической химии – прогнозирование протекания и управление химическими и биохимическими процессами.

Объектами физической химии являются любые системы, в которых возможно протекание химических процессов. Физическая химия изучает химические процессы в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями – поглощением или выделением теплоты, переносом электрического заряда, различными излучениями и т.д.

Основные учебные разделы физической химии: основы химической термодинамики, учение о растворах, учение о фазовых равновесиях, химическое равновесие, электрохимия, химическая кинетика и катализ.

Основные методы физической химии, используемые для описания химических процессов.

1. *Термодинамический метод*. Классический макроscopicкий подход, изучаемая система рассматривается как «черный ящик» с параметрами на входе и выходе. Метод изучает состояние равновесия и переход к равновесию.
2. *Кинетический метод*. Метод изучения развивающихся систем во времени, описание пути и скорости перехода от одного состояния к другому.
3. *Метод статистической термодинамики*. Это микроскопический подход, при котором описание макроscopicких состояний осуществляется бесконечно большим количеством микросостояний.
4. *Квантово-механический метод*. Метод основан на применении свойств элементарных частиц для описания химических превращений.

Физическая химия является основой любой химической науки, а также теоретической основой современных инновационных химических и пищевых технологий. Назначение физической химии как учебной дисциплины состоит не только в том, чтобы развить знания, полученные в ранних дисциплинах – математике, физике, общей и неорганической химии, создать базу для изучения последующих инженерных дисциплин, но и сформировать у обучающихся основы естественно-научного мировоззрения, научить анализировать и интегрировать полученные знания.

Систематические знания по физической химии включают в себя теории, описывающие химические явления, и математические уравнения и формулы, позволяющие количественно оценить влияние управляющих факторов на химические процессы. Поэтому физическая химия, как никакая другая наука, развивает способность логически мыслить и решать нестандартные и интересные инженерные задачи.

ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Химическая термодинамика – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических процессов – химических реакций, фазовых переходов, явлений в растворах и т. п.

Основной задачей химической термодинамики является определение возможности проведения химического процесса. Основные особенности термодинамического метода исследования заключаются в следующем:

- объектом изучения является тело или группа тел, выделяемых из материального мира (без учета детального строения рассматриваемых систем);
- применим только к системам, состоящим из большого числа частиц;
- использует макроскопические величины, которые могут быть найдены в результате опыта или рассчитаны на основе опытных данных;
- рассматривает процессы вне зависимости от времени, метод не касается скорости и механизма протекания процесса, так как изучает его на основе представлений о макроскопическом равновесии.

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая система.

Термодинамическая система – это тело или совокупность тел, выделяемых в пространстве с помощью реально существующей или воображаемой границы. Иными словами, система – это та часть материального мира, которая является предметом наблюдения или исследования. Системой может быть, например, колба с реакционной смесью, человек, теплообменник на предприятии и т. д.

Остальная часть материального мира за пределами условно выделенной из него системы называется *окружающей средой*.

Термодинамическая система обязательно должна содержать большое число частиц (молекул, атомов). Системы с малым числом частиц термодинамика не рассматривает.

Теплота (Q) и работа (A) – две формы передачи энергии, из которых первая связана с беспорядочным движением молекул, а вторая – с упорядоченным. Теплота и работа – функции процесса, их величина в общем случае зависит от того, каким способом проводится процесс.

Процессом называется любое изменение в системе, приводящее к изменению хотя бы одного параметра ее состояния.

Равновесный процесс – процесс, совершаемый под влиянием бесконечно малых внешних воздействий через бесконечно большое число равновесных состояний. Работа такого процесса максимальна. Равновесный процесс является идеальным предельным случаем реального процесса. Если в результате равновесного процесса система вернулась в исходное состояние без каких-либо изменений в ней и окружающей среде, то прошел *обратимый процесс*. В противном случае процесс *необратим*.

В основе химической термодинамики лежат начала или законы термодинамики.

Первое начало термодинамики: *теплота, подведенная к закрытой системе, идет на увеличение внутренней энергии (ΔU) этой системы и на совершение системой работы:*

$$Q = \Delta U + A.$$

Практическое значение первого начала термодинамики заключается в возможности определять тепловые эффекты различных процессов.

1.1. Термохимия

При протекании химического процесса происходит изменение энергии системы, поскольку внутренняя энергия исходных веществ отличается от внутренней энергии продуктов реакции. Таким образом, химическая реакция сопровождается тепловым эффектом и совершением работы.

Тепловой эффект – это количество теплоты, которое система выделяет или поглощает в необратимо протекающем процессе при постоянной температуре.

Изобарный тепловой эффект процесса равен изменению энтальпии (H)

$$Q_p = \Delta H.$$

Изохорный тепловой эффект равен изменению внутренней энергии

$$Q_V = \Delta U.$$

Изобарный и изохорный тепловые эффекты (изменение энтальпии и внутренней энергии реакции) связаны уравнением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.1)$$

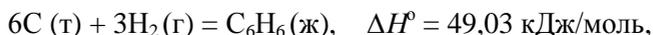
где Δn – изменение количества моль газообразных участников реакции, T – температура реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Процессы, идущие с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), называются *эндотермическими*, с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) – *экзотермическими*.

Основным законом термохимии является закон Г. И. Гесса (1936): *тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания, а определяется только начальным и конечным состоянием системы при выполнении следующих условий:*

- процесс осуществляется при $V = const$ или при $p = const$;
- температура исходного и конечного состояния одинакова;
- процесс протекает до конца;
- совершается только механическая работа.

Уравнение реакции с указанием агрегатного состояния реагентов и энтальпии реакции называется *термохимическим уравнением*. Например:



верхний индекс "о" указывает на то, что все реагенты взяты в стандартном состоянии.

Стандартное состояние – это устойчивое агрегатное состояние чистого вещества при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и заданной температуре. В справочной литературе приводятся вели-

чины, характеризующие вещество в стандартном состоянии, определяемом более узко, а именно $p = 1$ атм и $T = 298$ К.

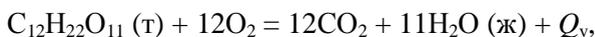
Стандартной энтальпией образования соединения называют изменение энтальпии в реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ, взятых в стандартном состоянии. Например, стандартную теплоту образования жидкой воды при $T = 298$ К обозначают $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})$.

Большое значение для термохимических расчетов с органическими соединениями имеет теплота сгорания веществ.

Стандартная теплота сгорания – это количество теплоты, которое выделяется при окислении 1 моль вещества молекулярным кислородом до высших оксидов в стандартных условиях.

В зависимости от условий различают теплоту сгорания при постоянном объеме Q_v и теплоту сгорания при постоянном давлении Q_p . Согласно уравнению (1.1) эти тепловые эффекты отличаются между собой на величину работы расширения.

Например, для реакции сгорания сахарозы



$$Q_p = Q_v, \text{ так как } \Delta n = 12 - 12 = 0;$$

для реакции сгорания куриного жира



$$\Delta n = 20 - 27 = -7, \text{ в этом случае } Q_p \neq Q_v.$$

Химические превращения пищевых веществ в организме, как и любые химические реакции вне организма, подчиняются законам термодинамики. Питательные вещества, вводимые в организм, проходят до своего конечного превращения сложный путь и участвуют в большом количестве реакций. Суммарный энергетический эффект этих реакций Q_p (калорийность пищевых продуктов) можно оценить по тепловому эффекту Q_v непосредственного сгорания в избытке кислорода единицы массы пищи. Расчеты показывают, что поправка на условия окисления ($p\Delta V$) пренебрежимо мала и ее можно не учитывать, то есть $Q_p = Q_v$. Пути окисления продукта в калориметрической бомбе и организме раз-

личны, но начальные и конечные состояния участвующих в реакциях веществ одинаковы. Это позволяет, применив закон Гесса, определить калорийность пищевых продуктов.

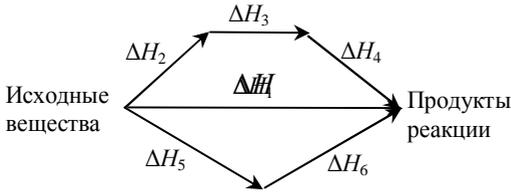


Рис. 1.1. Иллюстрация закона Гесса

Закон Гесса удобно представить в виде схемы (рис. 1.1). Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ в продукты

реакции, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий (рис. 1.1). Согласно закону Гесса, тепловые эффекты этих реакций связаны между собой соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

Существует ряд следствий из закона Гесса.

1-е следствие. *Тепловой эффект реакции равен разности энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j (v_j \Delta_f H_{Tj}^0)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i \Delta_f H_{Ti}^0)_{\text{исх}}, \quad (1.2)$$

где индекс "r" – символ химической реакции (от англ. *reaction*).

Например, для реакции



согласно уравнению (1.2) энтальпия $\Delta_r H_T^0$ определяется:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & [6\Delta_f H_T^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) + 4\Delta_f H_T^0(\text{NO}, \text{г})] - \\ & - [4\Delta_f H_T^0(\text{NH}_3, \text{г}) + 5\Delta_f H_T^0(\text{O}_2, \text{г})]. \end{aligned}$$

2-е следствие. *Тепловой эффект реакции равен разности энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i (v_i \Delta_c H_{Ti}^0)_{\text{исх}} - \sum_j (v_j \Delta_c H_{Tj}^0)_{\text{кон}}, \quad (1.3)$$

где индекс «с» означает сгорание (от англ. *combustion*).

Наиболее удобно применять следствия из закона Гесса для процессов, протекающих в стандартных условиях при $T = 298 \text{ K}$, так как большинство термодимических данных в справочниках приведено при этой температуре.

Некоторые процессы в реальных условиях осуществляются при температуре отличной от 298 K . Для расчета тепловых эффектов при других температурах используют закон Кирхгофа: *температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен разности сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*.

Уравнение Кирхгофа для изобарного процесса имеет вид

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p, \quad (1.4)$$

где ΔC_p – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов;

$$\Delta C_p = \sum_j (v_j C_{p_j})_{\text{кон}} - \sum_i (v_i C_{p_i})_{\text{исх}}.$$

Изобарная мольная теплоемкость (C_p) – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на один градус при постоянном давлении; v_j , v_i – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ в уравнении реакции.

Из уравнений следует, что влияние температуры на тепловой эффект обуславливается знаком ΔC_p :

- если $\Delta C_p > 0$, то производная $\frac{d(\Delta H)}{dT} > 0$, следовательно, с повышением температуры тепловой эффект реакции будет возрастать;
- если $\Delta C_p < 0$, то производная $\frac{d(\Delta H)}{dT} < 0$, следовательно, с повышением температуры тепловой эффект реакции уменьшается;

– если $\Delta C_p = 0$, то тепловой эффект реакции не будет зависеть от температуры.

Уравнение Кирхгофа в интегральной форме позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакции при любой температуре. При вычислении теплового эффекта при температуре T ($\Delta_r H_T$) можно использовать средние в интервале температур теплоемкости веществ ($\overline{C_p}$), тогда

$$\Delta_r H_T^o = \Delta_r H_{298}^o + \overline{\Delta C_p}(T - 298). \quad (1.5)$$

Если зависимостью теплоемкости веществ от температуры пренебречь нельзя, например, для расчета тепловых эффектов при высоких температурах, проводят интегрирование уравнения (1.4) с учетом температурной зависимости теплоемкости для всех участников процесса. Ее обычно выражают эмпирическими уравнениями:

для органических веществ – $C_p = a + bT + cT^2$,

для неорганических веществ – $C_p = a + bT + c'T^{-2}$,

для изменения в химической реакции –

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' T^{-2}, \quad (1.6)$$

где a , b , c , c' – эмпирические коэффициенты зависимости теплоемкости от температуры (приводятся в справочнике), и их изменения в химической реакции, рассчитываемые по формуле

$$\Delta a = \sum_j (v_j a_j)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{исх}} \quad \text{и т. п.}$$

Интегрирование уравнения (1.4) с учетом (1.6) в пределах от T_1 до T_2 и от $\Delta_r H_{T_1}^o$ до $\Delta_r H_{T_2}^o$ позволяет получить выражение для расчета энтальпии реакции при температуре T_2 :

$$\Delta_r H_{T_2}^o = \Delta_r H_{T_1}^o + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \Delta c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.7)$$

Таким образом, тепловые эффекты химических процессов можно рассчитывать, используя уравнения (1.2), (1.3), (1.5), (1.7), термохимические циклы (см. рис. 1.1) или определять экспериментально с помощью специальных приборов, которые называются *калориметры* (рис. 1.2).



Рис. 1.2. Изотермический калориметр TAM III фирмы TA Instruments

В основу современной классификации калориметров положены три признака:

1. принцип конструкции прибора – одна или две калориметрические ячейки;
2. метод измерения – компенсация фазовым переходом, термоэлектрическим эффектом, измерение разности или локальной разности температур;

3. режим измерения – изотермический, изопериболический, адиабатический, сканирующий.

1.2. Энтропия. Второе начало термодинамики

Химические процессы разделяют на протекающие самопроизвольно (положительные) и несамопроизвольно (отрицательные). Самопроизвольный процесс протекает за счет энергии самой системы, а несамопроизвольный протекает при подведении энергии.

Скорость самопроизвольных процессов достаточно велика, поскольку они имеют большую движущую силу. Такие процессы приближают систему к состоянию равновесия, из которого она самопроизвольно выйти не может. Самопроизвольные процессы термодинамически необратимы, при этом совершается работа, то есть после их протекания систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в первоначальное состояние.

В природе и технике протекают необратимые процессы. Но любой реальный процесс можно представить протекающим сколь угодно близко к условиям обратимого процесса. Сравнивая реальный процесс с обратимым, можно в каждом конкретном случае указать пути повышения эффективности процесса. Наилучшей моделью обратимого процесса может служить бесконечно медленно протекающий процесс.

В самопроизвольных (необратимых) процессах возможно множество вариантов перехода системы из начального в конечное состояние. Обратимо процесс можно провести только одним путем.

Во всех случаях к системе применим первый закон термодинамики, согласно которому полное количество энергии в системе должно сохраняться в любом процессе, но распределение энергии зависит от характера процесса.

В случае обратимого процесса теплота ($Q_{обр}$) определяется как

$$Q_{обр} = T\Delta S \text{ и } A = A_{\max},$$

где S – энтропия, функция состояния системы; A_{\max} – максимальная работа, которая совершается в условиях обратимого процесса.

Первый закон термодинамики для обратимых и необратимых процессов принимает следующий вид:

$$T\Delta S = \Delta U + A_{\max},$$

$$Q_{н/о} = \Delta U + A_{н/о}.$$

Вычитая из первого равенства второе, получим

$$T\Delta S - Q_{н/о} = A_{\max} - A_{н/о}.$$

Так как внутренняя энергия U – функция состояния системы, ее изменение одинаково в обратимых и необратимых процессах.

Учитывая, что работа необратимого процесса ($A_{н/о}$) всегда меньше работы обратимого процесса $A_{н/о} < A_{\max}$, приходим к выводу, что

$$T\Delta S - Q_{н/о} > 0.$$

Второй закон термодинамики, также как и первый, не имеет теоретических доказательств и обобщает опытные факты, касающиеся взаимных переходов теплоты и работы. Он имеет несколько формулировок (постулатов), которые эквивалентны и вытекают одна из другой.

Формулировка Клаузиуса: *теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому, тогда как обратный переход протекает самопроизвольно.*

Формулировка Томсона: *никакая совокупность процессов не может привести к превращению тепла только в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процесса.*

Математическое выражение второго начала термодинамики связано с энтропией (неравенство Клаузиуса). Существует функция состояния, названная *энтропией*, изменение которой больше

$\frac{Q}{T}$ в необратимых процессах и равно – обратимых:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}. \quad (1.8)$$

Необходимо отметить, что изменение энтропии одинаково как при обратимом, так и при необратимом процессах при одном и том же начальном и конечном состоянии системы. Практическое значение второго начала термодинамики заключается в установлении критериев направления протекания различных процессов.

В изолированных системах отсутствует подвод теплоты из внешней среды ($Q = 0$), поэтому в них энтропия либо остается постоянной в состоянии равновесия, либо возрастает при необратимом (самопроизвольном) протекании процесса $dS \geq 0$. Рост энтропии продолжается до установления равновесного состояния, в нем значение энтропии максимально.

В изолированной системе по мере переноса тепла от нагревателя к теплоприемнику разность температур T_1 и T_2 уменьшается в течение всего времени совершения работы. Это означает, что

количество энергии, которое может быть потрачено на работу зависит от разности температур и должно все время уменьшаться.

Согласно статистической термодинамике любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное. При этом возрастает неупорядоченность системы. Мерой неупорядоченности является энтропия, которая связана с термодинамической вероятностью *уравнением Больцмана*:

$$S = k \ln W, \quad (1.9)$$

где k – константа Больцмана; W – *термодинамическая вероятность* – число микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние системы.

Расчет изменения энтропии в обратимых процессах. Технологические и природные процессы являются необратимыми. Для необратимых процессов изменение энтропии связано с приведенной теплотой процесса неравенством:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр}}}{T}.$$

Следовательно, изменение энтропии при протекании необратимого процесса по данному неравенству вычислить нельзя. Однако энтропия является функцией состояния системы, и ее изменение определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути проведения процесса. Независимо от того, как протекает процесс: обратимо или необратимо изменение энтропии будет одинаковым.

Изменение энтропии при фазовых превращениях. *Фазовое превращение* – процесс изменения агрегатного состояния вещества. Характерной особенностью фазовых переходов является то, что они протекают при постоянной температуре – температуре фазового перехода ($T_{\text{ф.п.}}$). Согласно второму закону термодинамики

$$\Delta_{\text{ф.п.}} S = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}},$$

где $Q_{\text{ф.п.}}$ – тепловой эффект фазового перехода.

Для изотермического процесса, протекающего при $p = \text{const}$:

$$\Delta_{\text{ф.п.}} S = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{T_{\text{ф.п.}}}.$$

Изменение энтропии при нагревании и охлаждении. Второй закон термодинамики в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS.$$

Применив данное уравнение к изобарному процессу, для 1 моль вещества имеем:

$$\begin{aligned} \delta Q_p &= dH = C_p dT; \\ \frac{C_p dT}{T} &= dS. \end{aligned}$$

При изменении температуры от T_1 до T_2 изменение энтропии вещества равно:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.10)$$

Зависимость C_p любого вещества от температуры описывается уравнением

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

тогда

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{a}{T} + b + cT + \frac{c'}{T^3} \right) dT.$$

После интегрирования получим:

$$\Delta S = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right).$$

При вычислении изменения энтропии при изменении температуры можно использовать среднюю, не изменяющуюся в узком интервале температур, теплоемкость вещества ($\overline{C_p}$). В этом случае из уравнения (1.10) получим:

$$\Delta S = \overline{C_p} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Изменение энтропии в ходе химической реакции, протекающей при постоянной температуре. Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение в ходе химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta_r S = \sum_j (v_j S_j)_{\text{прод}} - \sum_i (v_i S_i)_{\text{исх}}, \quad (1.11)$$

где S_j , S_i – энтропии продуктов реакции и исходных веществ соответственно при температуре реакции; v_j , v_i – стехиометрические коэффициенты.

Изменение энтропии реакции при температуре T_2 рассчитывают по уравнению аналогичному (1.10).

Если учитывать зависимость теплоемкости веществ от температуры и принять для удобства за T_1 температуру 298 К, а за T_2 – температуру реакции, то изменение энтропии можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T_2}{298} + \Delta b (T_2 - 298) + \frac{\Delta c}{2} (T_2^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{298^2} \right). \quad (1.12)$$

Если использовать средние в интервале температур теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции ($\overline{C_p}$), то расчет проводят по уравнению:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Абсолютное значение энтропии вещества. В соответствии с постулатом Планка энтропия идеальной конденсированной системы при абсолютном нуле температур равна нулю. Идеальная конденсированная система (идеальный кристалл) – твердое тело, в кристаллической решетке которого нет дефектов, и наблюдается абсолютный порядок. Термодинамическая вероятность идеального кристалла равна единице и из уравнения (1.9) следует, что энтропия равна нулю:

$$S = k \ln W = k \ln 1 = 0.$$

Данный постулат позволяет рассчитать абсолютную энтропию вещества, то есть энтропию, отсчитанная от своего нулевого значения при $T = 0$ К. Для расчета абсолютной энтропии вещества в любом агрегатном состоянии надо знать для каждой из фаз зависимость теплоемкости C_p от температуры, энтальпию фазовых переходов плавления и испарения ($\Delta_{\text{пл}}H^0$ и $\Delta_{\text{исп}}H^0$), и температуру фазовых переходов ($T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$).

Энтропия 1 моль газообразного вещества в стандартном состоянии вычисляется по уравнению:

$$S_T^o = \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{пл}}H^0}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p(\text{Ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{исп}}H^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p(\text{Г})}{T} dT. \quad (1.13)$$

Абсолютное значение энтропии жидкости рассчитывается по сумме первых трех слагаемых, а абсолютное значение энтропии твердого тела – по первому слагаемому выражения (1.13).

1.3. Термодинамические потенциалы, их изменение в самопроизвольных процессах

Выше указывалось, что в изолированной системе критерием самопроизвольного протекания процессов является энтропия, однако, большинство природных и технологических процессов протекают при постоянном давлении, объеме или температуре. Критериями самопроизвольного протекания таких процессов являются термодинамические потенциалы.

Термодинамическим потенциалом называют функцию состояния, убыль которой в обратимо протекающем процессе при постоянстве определенных параметров равна максимальной полезной работе.

Наибольшее значение имеют два основных термодинамических потенциала: *энергия Гельмгольца* $F(T, V)$ и *энергия Гиббса* $G(T, p)$. В скобках указаны параметры, функциями которых являются термодинамические потенциалы.

Чтобы получить представление о термодинамических потенциалах, воспользуемся *объединенным выражением первого и второго начал термодинамики*.

$$dU + p dV - T dS \leq -\delta A' . \quad (1.14)$$

Для изобарно-изотермического процесса ($p, T = \text{const}$) выражение (1.14) запишется

$$d(U + pV - TS) \leq -\delta A' ,$$

если ввести обозначение $U + pV = H$, получим

$$d(H - TS) \leq -\delta A' ,$$

где $H - TS = G$ – энергия Гиббса. При $p, T = \text{const}$ убыль энергии Гиббса связана с полезной работой соотношением:

$$dG \leq -\delta A' .$$

В обратимо протекающем процессе $A' = A'_{\text{max}}$.

Тогда для элементарного процесса: $-dG = \delta A'_{\text{max}}$,

для конечного процесса: $-\Delta G = A'_{\text{max}}$.

Таким образом, энергия Гиббса является изобарно-изотермическим потенциалом, так как ее уменьшение равно максимальной работе этого процесса.

Если единственным видом работы является работа расширения (сжатия), то есть $A' = 0$, то в необратимом, а, следовательно, самопроизвольно протекающем процессе

$$\Delta G < 0 . \quad (1.15)$$

Для изохорно-изотермического процесса ($V, T = \text{const}$) уравнение (1.14) примет вид

$$d(U - TS) \leq -\delta A' ,$$

где $U - TS = F$ – энергия Гельмгольца. При $V, T = \text{const}$ изменение энергии Гельмгольца связано с выполнением полезной работы:

$$dF \leq -\delta A' .$$

В обратимо протекающем процессе

$$dF = -\delta A'_{\max},$$

$$\Delta F = -A'_{\max}.$$

Таким образом, энергия Гельмгольца является изохорно-изотермическим потенциалом.

Если $A' = 0$, то в самопроизвольно протекающем процессе

$$\Delta F < 0. \quad (1.16)$$

Неравенства (1.15), (1.16) являются условиями самопроизвольного протекания процессов при постоянстве соответствующих параметров: *самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы*; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения (рис. 1.3 и табл. 1.1).

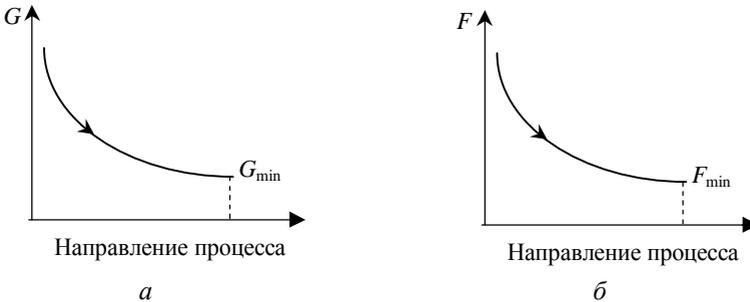


Рис. 1.3. Изменение энергий Гиббса и Гельмгольца в самопроизвольном процессе, протекающем при: а - $p, T = \text{const}$; б - $V, T = \text{const}$

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой.

Изменение соответствующего термодинамического потенциала в ходе какого-либо процесса, протекающего при температуре T , вычисляют по уравнению Гиббса - Гельмгольца:

– для изобарно-изотермического процесса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.17)$$

– для изохорно-изотермического процесса

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.18)$$

Используя уравнения Гиббса - Гельмгольца (1.17) или (1.18), можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG (или ΔF) и сделать некоторые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов.

1. Экзотермические реакции, $\Delta H < 0$. Если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно. Если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции, $\Delta H > 0$. Если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta H < T\Delta S$ (высокие температуры). Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Термодинамические потенциалы могут играть роль характеристических функций. Это значит, что с помощью их производных можно выразить свойства термодинамической системы, необходимые для ее характеристики. Установим связь между ΔG и ΔF , вычитая из уравнения (1.17) уравнение (1.18) и учитывая выражение (1.1), получим:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT, \quad (1.19)$$

где Δn – изменение количества моль газообразных участников реакции, T – температура реакции, R – универсальная газовая постоянная.

Таблица 1.1

Критерии самопроизвольного протекания различных процессов и условия равновесия

Функция	Энтропия (S)	Энергия Гельмгольца (F)	Энергия Гиббса (G)
Определение	$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$	$dF = d(U - TS)$	$dG = d(H - TS)$
Ограничения	Изолированная система ($Q = \text{const}$)	Изохорно-изотермические условия ($T, V = \text{const}$)	Изобарно-изотермические условия ($p, T = \text{const}$)
Направление протекания самопроизвольного процесса	Увеличение энтропии $\Delta S > 0$	Уменьшение энергии Гельмгольца $\Delta F < 0$	Уменьшение энергии Гиббса $\Delta G < 0$
Условие равновесия	Максимальное значение энтропии ($dS = 0, d^2S < 0$)	Минимальное значение энергии Гельмгольца ($dF = 0, d^2F > 0$)	Минимальное значение энергии Гиббса ($dG = 0, d^2G > 0$)
Методы определения изменения функции	$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}$	1) $-\Delta F = A'_{\text{max}}$; 2) $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$	1) $-\Delta G = A'_{\text{max}}$; 2) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Лабораторная работа № 1.

Определение теплового эффекта растворения соли

Цель работы: экспериментальное определение молярной энтальпии растворения кристаллической соли калориметрическим методом.

Приборы и реактивы: калориметрическая установка со встроенным электрическим нагревателем или калориметрическая установка с компьютерным управлением, соли KCl, KBr, твердый раствор KCl·KBr, дистиллированная вода.

Теоретические сведения

При контакте кристаллического вещества с жидким растворителем происходит, во-первых, разрушение кристаллической решетки твердого соединения, во-вторых, взаимодействие молекул или ионов растворенного вещества с растворителем – сольватация или, если растворителем является вода, – гидратация. Первая стадия сопровождается поглощением энергии, то есть данный процесс эндотермический, а вторая – выделением энергии, то есть – процесс экзотермический. Суммарный тепловой эффект называется теплотой растворения может быть как положительным, так и отрицательным.

Интегральной энтальпией растворения $\Delta_m H_{T,i}^o$ называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в процессе смешения n_1 моль вещества A_1 и n_2 моль вещества A_2 при постоянной температуре и давлении. Теплота растворения зависит от концентрации раствора.

Измерение тепловых эффектов осуществляют в калориметре. Калориметры могут иметь различное конструктивное исполнение. Необходимое условие – проведение исследуемого процесса в адиабатических условиях (без теплообмена с окружающей средой). Поэтому конструкция любого калориметра предусматривает наличие теплоизоляционной оболочки вокруг реакционного сосуда (реактора). Обязательными конструктивными элементами калориметра являются мешалка, обеспечивающая выравнивание температуры по всему объему реактора, измеритель температуры (например, термометр сопротивления, термопара и т.п.), устройство

для ввода реагентов. Некоторые конструкции калориметров дополнительно снабжены электронагревателем для определения полной теплоемкости калориметрической системы. Современные калориметры совмещены с персональным компьютером.

На рис. 1.4 и 1.5 представлены схемы калориметрических установок, используемых в лабораторной работе.

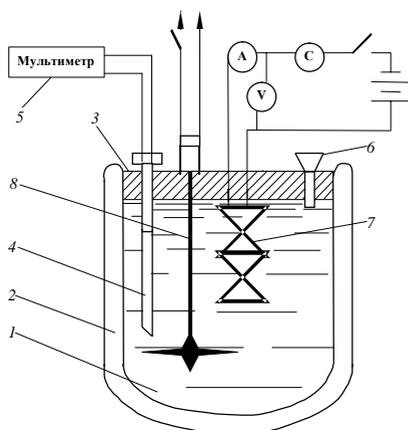


Рис. 1.4. Схема калориметра с электронагревателем: 1 – калориметрический сосуд; 2 – вакуумная оболочка; 3 – крышка; 4 – термометр сопротивления; 5 – мультиметр; 6 – воронка; 7 – электронагреватель; 8 – мешалка

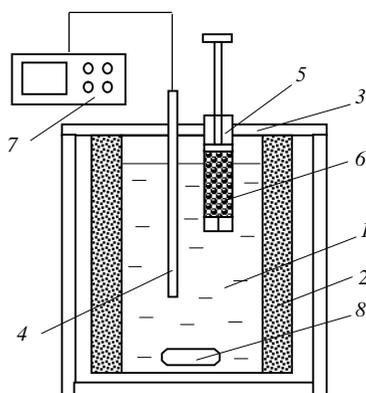


Рис. 1.5. Схема калориметра, совмещенного с ПК: 1 – калориметрический сосуд; 2 – теплоизоляционная оболочка; 3 – крышка; 4 – термодатчик; 5 – шприц; 6 – навеска вещества; 7 – контроллер; 8 – магнитная мешалка

Термометр сопротивления (рис. 1.4) изготовлен из медной проволоки, сопротивление термометра, изменяющееся в ходе опыта, фиксируется на цифровом индикаторе мультиметра (или вольтметра).

Принцип работы обоих калориметров основан на постоянстве отношения теплоты к изменению температуры:

$$\frac{Q_1}{\Delta T_1} = \frac{Q_2}{\Delta T_2} = \frac{Q_3}{\Delta T_3} = \dots$$

Зная значение отношения $\frac{Q}{\Delta T}$, которое называют полной теплоемкостью калориметрической системы C_k , можно вычислить величину теплового эффекта Q_p (процесс в калориметре протекает при постоянном давлении, поэтому $Q_p = \Delta H$) по уравнению

$$Q_p = \Delta H = C_k \Delta T.$$

Теплоемкость калориметрической системы C_k складывается из теплоемкостей жидкости и соприкасающихся с ней частей калориметра, участвующих в теплообмене: стенок реакционного сосуда, мешалки, термометра, нагревателя и др. Ее определяют экспериментально, с этой целью к калориметрической системе подводят определенное количество теплоты Q (пропустив через систему электрический ток с помощью электронагревателя, или осуществив стандартный процесс, тепловой эффект которого известен), измеряют изменение температуры ΔT и вычисляют C_k по уравнению

$$C_k = \frac{Q}{\Delta T}.$$

Таким образом, калориметрические измерения включают два опыта:

- 1) основной – проведение исследуемого процесса (в лабораторной работе – растворение соли);
- 2) вспомогательный – определение полной теплоемкости калориметрической системы C_k .

Калориметрические измерения связаны с установлением температурного хода, то есть зависимости температуры в калориметре от времени в течение всего опыта.

Температурный ход делится на три периода – предварительный, главный и заключительный (рис. 1.6). Для записи температурного хода можно измерять любую величину, пропорциональную температуре, – сопротивление термометра, падение напряжения в цепи термометра и др.

Для первого опыта предварительный период ab соответствует установлению в сосуде стационарного режима при работающей мешалке, продолжительность его составляет 2-3 мин.

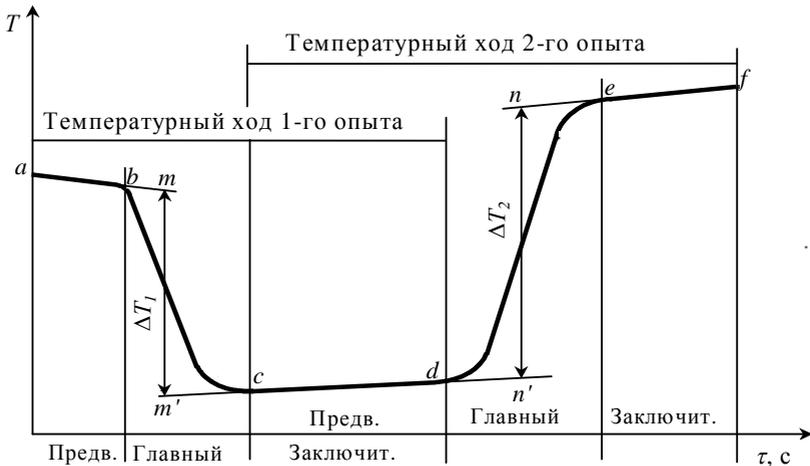


Рис. 1.6. Пример температурного хода калориметрического опыта, включающего исследуемый процесс (1-й опыт), и определение теплового значения калориметра C_k (2-й опыт)

Температурный ход главного периода bc отражает изменение температуры при проведении исследуемого процесса. Температура в главном периоде повышается в экзотермическом и понижается в эндотермическом процессе. Главный период плавно переходит в заключительный период cd , продолжительность которого составляет 2-3 мин.

Знание температурного хода процесса позволяет графически определить точное изменение температуры в исследуемом процессе. Для этого необходимо продлить прямые ab и cd до пересечения с вертикалью, проведенной через середину главного периода первого опыта. Изменение температуры ΔT_1 равно длине отрезка mm' . Для второго опыта изменение температуры ΔT_2 равно длине отрезка nn' .

Порядок выполнения работы

Калориметрическая установка, снабженная электронагревателем (рис. 1.4)

1. Подготовить калориметрическую установку к работе. Налить 900 см^3 дистиллированной воды в сосуд 1, соединить его с крышкой 3, закрепив на штативе, включить мешалку 8 и регистрирующий прибор (мультиметр или вольтметр) 5.

Снимать показания регистрирующего прибора через каждые 30 с. *Внимание!* Показания с прибора снимать непрерывно в течение всего опыта.

2. При установлении стационарного температурного режима в калориметре (по завершению предварительного периода) внести в сосуд через воронку 6 исследуемое вещество известной массы, продолжая через каждые 30 с записывать показания регистрирующего прибора.

3. В главном периоде второго опыта (см. рис 1.6), не прекращая снимать показания с регистрирующего прибора, включить электронагреватель 7. При этом автоматически включается секундомер. Записать показания вольтметра и амперметра, установленных на панели. Продолжительность пропускания тока не должна превышать 3 мин. Выключить нагреватель, записать точное время пропускания тока τ_n .

4. По окончании опыта выключить мешалку, освободить сосуд и вылить его содержимое.

Результаты эксперимента записать в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Исследуемое вещество	Масса вещества m , г	Сила тока I , А	Напряжение U , В	Время пропускания тока τ_n

Продолжительность опыта, с							
Показания прибора							

Обработка опытных данных

1. Результаты представить в виде графической зависимости температуры или другой величины, пропорциональной температуре, от времени (рис. 1.6). По графику определить изменение температуры в процессе растворения соли ΔT_1 и при нагревании жидкости ΔT_2 .

2. Рассчитать количество теплоты, подведенной от электронагревателя (Q_2 , Дж), по формуле:

$$Q_2 = I \cdot U \cdot \tau_n, \quad (1.20)$$

где I – сила тока, А; U – напряжение на электронагревателе, В; τ_n – время пропускания тока (продолжительность нагревания), с.

3. Найти тепловое значение калориметра (C_k , Дж/К) по уравнению

$$C_k = Q_2 / \Delta T_2. \quad (1.21)$$

4. Вычислить тепловой эффект растворения навески соли (Q_1 , Дж) по формуле

$$Q_1 = C_k \Delta T_1. \quad (1.22)$$

5. Рассчитать количество растворенного вещества (n , моль)

$$n = m/M, \quad (1.23)$$

где m – масса навески вещества, взятого для растворения, г; M – молярная масса этого вещества, г/моль.

Для вычисления молярной массы твердого раствора использовать соотношение

$$M_{\text{тв.р.}} = x_1 M_1 + x_2 M_2, \quad (1.24)$$

в котором M_1 и M_2 , x_1 и x_2 – соответственно молярные массы и мольные доли солей, образующих твердый раствор,

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (1.25)$$

где n_1 , n_2 – число моль компонентов, образующих твердый раствор.

6. Рассчитать мольную теплоту (энтальпию) растворения соли ($\Delta_s H$, Дж/моль):

$$\Delta_s H = Q_1 / n. \quad (1.26)$$

7. Сравнить энтальпии растворения индивидуальных солей со справочной величиной интегральной мольной энтальпии растворения и рассчитать погрешность определения по формуле:

$$\Delta = \frac{|\Delta_s H|_{\text{опыт}} - |\Delta_s H|_{\text{табл.}}}{|\Delta_s H|_{\text{табл.}}} \cdot 100. \quad (1.27)$$

Калориметрическая установка,
совмещенная с персональным компьютером (рис. 1.5)

1. В реакционный сосуд 1 налить 80 см³ дистиллированной воды, поместить магнитную мешалку 8; заключить сосуд в термостатирующую оболочку 2, закрыть крышкой 3.

2. Поместить навеску исследуемого вещества в шприц 5, ввести шприц в ячейку через отверстие в крышке. Подключить термодатчик 4.

3. Включить контроллер 7, запустить компьютерную программу, установить интервал между измерениями 5 с. Кликнуть кнопку «Измерение»; построение температурного хода калориметрического опыта происходит в режиме реального времени.

4. При установившемся стационарном режиме (~20-25 измерений) в жидкость из шприца ввести навеску вещества, температура при этом заметно изменится. Продолжать снимать температурный ход, пока температура снова не примет постоянное значение.

5. После загрузки графика в память компьютера отключить контроллер, удалить содержимое из ячейки, ячейку промыть.

6. Следуя указаниям программы, по графику определить изменение температуры при растворении исследуемой соли ΔT_1 .

7. Для определения теплоемкости калориметра C_k провести опыт (повторить п. 1-6) со стандартным веществом, мольная теплота растворения которого приводится в справочниках (KCl, NH₄Cl); ΔT_2 – изменение температуры при растворении навески стандартного вещества.

Результаты эксперимента записать в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Исследуемое вещество	Масса вещества m , г	ΔT_1 , °C	ΔT_2 , °C

Обработка опытных данных

1. Рассчитать теплоту растворения навески стандартного вещества Q_2 по формуле:

$$Q_2 = n \cdot \Delta_s H_{\text{станд}}$$

где $\Delta_s H_{\text{ст.}}$ – мольная теплота растворения стандартного вещества, приведенная в справочнике, Дж/моль; n – его количество, моль,

$$n = \frac{m_{\text{станд.}}}{M_{\text{станд.}}}$$

2. Вычислить тепловое значение (полную теплоемкость) калориметра по формуле

$$C_k = \frac{Q_2}{\Delta T_2}$$

3. Вычислить теплоту растворения и мольную теплоту растворения исследуемой соли по формулам (1.22) - (1.26).

4. Сравнить энтальпии растворения индивидуальных солей со справочной интегральной мольной энтальпией растворения и рассчитать погрешность определения по формуле (1.27).

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулировать первый закон термодинамики и применить его для изохорного и изобарного процессов.
2. Что такое теплоемкость веществ? Какие виды теплоемкости вы знаете? Привести зависимость теплоемкости от температуры.
3. Сформулировать закон и записать уравнение, описывающие зависимость теплового эффекта реакции от температуры.
4. Описать методику экспериментального определения тепловых эффектов процессов:
 - а) описать схему и принцип работы калориметрической установки;
 - б) тепловое значение калориметра и как оно определяется?
 - в) как определяются интегральные удельная и мольная теплоты растворения твердого вещества.

Лабораторная работа № 2.

Определение теплоты образования твердого раствора

Цель работы: расчет теплоты образования твердого раствора по закону Гесса.

Теоретические сведения

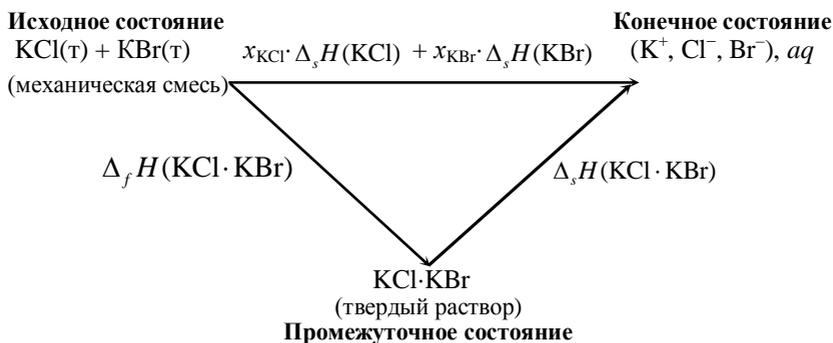
Твердый раствор $\text{KCl}\cdot\text{KBr}$ получают кристаллизацией расплава смеси солей KCl и KBr , взятых в заданном соотношении $n_{\text{KCl}}:n_{\text{KBr}}$, в соответствии с термохимическим уравнением:



Теплоту образования твердого раствора $\Delta_f H_{298}^0(\text{KCl}\cdot\text{KBr})$ из индивидуальных солей в калориметрах обычного типа определить нельзя, поэтому ее рассчитывают с помощью закона Гесса.

Порядок выполнения работы

1. Составить термохимический цикл для определения теплоты образования твердого раствора $\Delta_f H(\text{KCl}\cdot\text{KBr})$ через мольные теплоты растворения хлорида калия $\Delta_s H(\text{KCl})$, бромиды калия $\Delta_s H(\text{KBr})$ и твердого раствора $\Delta_s H(\text{KCl}\cdot\text{KBr})$:



В соответствии с термохимическим циклом и законом Гесса можно записать:

$$x_{\text{KCl}} \cdot \Delta_s H(\text{KCl}) + x_{\text{KBr}} \cdot \Delta_s H(\text{KBr}) = \\ = \Delta_f H(\text{KCl} \cdot \text{KBr}) + \Delta_s H(\text{KCl} \cdot \text{KBr}),$$

откуда следует, что

$$\Delta_f H(\text{KCl} \cdot \text{KBr}) = x_{\text{KCl}} \cdot \Delta_s H(\text{KCl}) + x_{\text{KBr}} \cdot \Delta_s H(\text{KBr}) - \\ - \Delta_s H(\text{KCl} \cdot \text{KBr}). \quad (1.28)$$

2. Вычислить мольную теплоту образования твердого раствора по уравнению (1.28). В расчетах использовать мольные теплоты растворения хлорида калия $\Delta_s H(\text{KCl})$, бромида калия $\Delta_s H(\text{KBr})$ и твердого раствора $\Delta_s H(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$, определенные в лабораторной работе № 1.

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулировать основной закон термохимии – закон Гесса.
2. Привести способы определения тепловых эффектов процессов с помощью закона Гесса.
3. Привести способы определения тепловых эффектов процессов с помощью уравнения Кирхгофа.
4. Как с помощью закона Гесса рассчитать мольную энтальпию образования твердого раствора с использованием мольных энтальпий растворения индивидуальных солей и твердого раствора?

Лабораторная работа № 3.

Определение теплоты образования кристаллогидрата

Цель работы: определение теплоты образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по закону Гесса с использованием калориметрического метода.

Реактивы: дистиллированная вода, соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

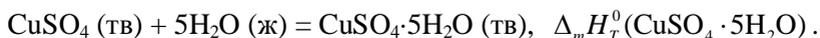
Примечание. В качестве реактивов можно использовать другие кристаллогидраты: например, хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Теоретические сведения

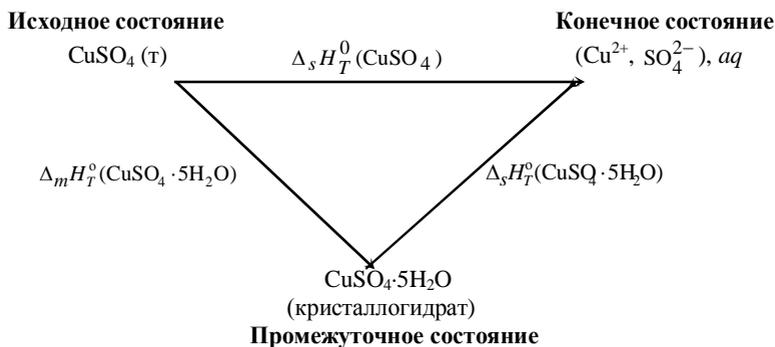
Кристаллогидраты – это кристаллические соединения, содержащие в своей структуре молекулы воды. В зависимости от термодинамических условий одна и та же соль может кристаллизоваться с разным количеством воды.

Теплотой образования кристаллогидрата называется тепловой эффект образования его 1 моль из твердой безводной соли и определенного количества воды.

Образование пятиводного кристаллогидрата сульфата меди описывается термохимическим уравнением



Этот процесс является первой стадией растворения безводного сульфата меди с тепловым эффектом $\Delta_s H_T^0 (\text{CuSO}_4)$. Так как скорость образования кристаллогидрата мала, теплота его образования не может быть непосредственно измерена в калориметре. Она вычисляется по закону Гесса в соответствии с термохимическим циклом, в котором $\Delta_s H_T^0 (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ – мольная теплота растворения кристаллогидрата; $\Delta_m H_T^0 (\text{CuSO}_4)$ – мольная теплота растворения безводной соли.



В соответствии с термохимическим циклом и законом Гесса можно записать:

$$\Delta_m H_T^0 (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \Delta_s H_T^0 (\text{CuSO}_4) - \Delta_s H_T^0 (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}). \quad (1.29)$$

Для расчета энтальпии образования кристаллогидрата необходимо калориметрическим методом определить мольные теплоты растворения кристаллогидрата и безводной соли.

Порядок выполнения работы

1. Изучить схему экспериментальной установки и методику выполнения калориметрических измерений, приведенные в лабораторной работе № 1.

2. Взвесить две одинаковые навески кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \div 10$ г). Выдержать одну навеску в сушильном шкафу при температуре $200 \div 250$ °С до постоянной массы (голубая окраска кристаллогидрата перейдет в белую окраску безводной соли CuSO_4). Безводную соль охладить и хранить в герметично закрытой емкости.

2. Определить температурный ход калориметрического опыта и величину ΔT_1 при растворении кристаллогидрата. Для этого налить в калориметрический сосуд 900 см³ дистиллированной воды и внести в главный период калориметрического опыта навеску кристаллогидрата. По окончании опыта освободить калориметрический сосуд.

3. Определить температурный ход калориметрического опыта и ΔT_2 при растворении безводной соли. Для этого внести в главный период калориметрического опыта навеску безводной соли.

4. Определить температурный ход калориметрического опыта и изменение температуры ΔT_3 при пропускании через систему определенного количества теплоты.

Примечание. Пункты 2-4 выполняются по методике, описанной в лабораторной работе № 1. Полученные опытные данные представить в виде таблиц и графиков, из которых определить ΔT в каждом опыте.

Обработка опытных данных

1. Вычислить теплоемкость калориметрической системы:

$$C_k = \frac{IU\tau_n}{\Delta T_3},$$

где I – сила тока, А; U – напряжение, В; τ_n – время пропускания тока (продолжительность нагревания), с.

2. Вычислить интегральную мольную теплоту растворения кристаллогидрата

$$\Delta_s H_T^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{C_k \Delta T_1 M_1}{m_1},$$

где m_1 и M_1 – соответственно масса и молярная масса кристаллогидрата.

3. Рассчитать интегральную мольную теплоту растворения безводной соли:

$$\Delta_s H_T^0(\text{CuSO}_4) = \frac{C_k \Delta T_2 M_2}{m_2},$$

где m_2 и M_2 – соответственно масса и молярная масса безводной соли.

4. По формуле (1.29) рассчитать теплоту образования кристаллогидрата и сравнить полученное значение со справочным значением.

Контрольные вопросы и задания

1. Как формулируется основной закон термохимии – закон Гесса?
2. Привести способы определения тепловых эффектов процессов с помощью закона Гесса.
3. Что такое теплота образования кристаллогидрата?
4. Описать методику калориметрического определения теплоты образования кристаллогидрата.
5. Применить закон Гесса для расчета мольной энтальпии образования кристаллогидрата по мольным энтальпиям растворения кристаллогидрата и безводной соли.

Расчетно-практическая работа № 1.

Определение изменения термодинамических характеристик химической реакции

Цель работы: вычисление значений $\Delta_r H_T^0$, $\Delta_r S_T^0$, $\Delta_r G_T^0$ и термодинамическая оценка возможности реализации химической реакции, протекающей в газовой фазе при заданной температуре, с использованием справочных данных.

Порядок выполнения работы

1. Для заданной реакции (табл. 1.4) выписать из справочника значения $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° и теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции.

2. Рассчитать изменение энтальпии реакции $\Delta_r H_{298}^\circ$ по уравнению (1.2) для температуры 298 К $\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_j (v_j \Delta_f H_{298j}^\circ)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i \Delta_f H_{298i}^\circ)_{\text{исх}}$ и энтропии по уравнению $\Delta_r S_{298}^\circ$ по уравнению (1.11) для температуры 298 К $\Delta_r S_{298}^\circ = \sum_j (v_j S_{298j}^\circ)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i S_{298i}^\circ)_{\text{исх}}$.

3. Рассчитать изменение теплоемкости в реакции $\overline{\Delta C_p}$ по уравнению $\overline{\Delta C_p} = \sum_j (v_j C_{pj})_{\text{кон}} - \sum_i (v_i C_{pi})_{\text{исх}}$.

3. Рассчитать изменение энтальпии реакции $\Delta_r H_T^\circ$ для температуры T (табл. 1.4) по интегральной форме уравнения Кирхгофа (1.5) $\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \overline{\Delta C_p} (T - 298)$.

4. Рассчитать изменение энтропии реакции $\Delta_r S_T^\circ$ для температуры T по уравнению $\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \overline{\Delta C_p} \ln \frac{T}{298}$.

5. Рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала $\Delta_r G_T^\circ$ по уравнению Гиббса - Гельмгольца (1.17) $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$ для температуры 298 К и заданной температуры T .

6. Сравнить значение $\Delta_r G_T^\circ$, рассчитанное по средним теплоемкостям, с этой же величиной, рассчитанной с учетом изменения теплоемкостей от температуры.

Для этого рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала $\Delta_r G_T^\circ$ по уравнению Темкина - Шварцмана

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}).$$

Выписать из справочника эмпирические коэффициенты зависимости теплоемкости от температуры a , b , c , c' для исходных веществ и продуктов реакции и вычислить изменение изобарной теплоемкости от температуры по уравнениям

$$\Delta a = \sum_j (v_j a_j)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{исх}},$$

$$\Delta b = \sum_j (v_j b_j)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i b_i)_{\text{исх}},$$

$$\Delta c = \sum_j (v_j c_j)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i c_i)_{\text{исх}},$$

$$\Delta c' = \sum_j (v_j c'_j)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i c'_i)_{\text{исх}}.$$

7. Сделать выводы:

- о сходимости значений $\Delta_r G_T^0$, вычисленных в п. 5 и 6;
- термодинамической возможности реализации изобарной реакции при $T = 298$ К и заданной температуре;
- изменении константы химического равновесия описанной реакции с ростом температуры и увеличении давления.

Таблица 1.4

Задание для выполнения РПР

X	Реакция	У	T, К
1	2	3	4
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$	1	350
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	2	400
3	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	3	450
4	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	4	500
5	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5	550
6	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	6	600
7	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	7	650
8	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	8	350
9	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	9	400
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	10	450
11	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	11	500

1	2	3	4
12	$3/2\text{H}_2 + 1/2 \text{N}_2 = \text{NH}_3$	12	550
13	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	13	600
14	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	14	650
15	$4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2$	15	700
16	$\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$	16	750
17	$1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$	17	800
18	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$	18	850
19	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	19	900
20	$\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	20	950
21	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	21	1000
22	$\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2 \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	22	700
23	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	23	400
24	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24	500
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	25	600

Контрольные вопросы и задания

1. Написать математические выражения объединенного выражения первого и второго начал термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимом процессе, необратимом процессе, процессе, протекающем в изобарно-изотермических условиях и процессе, протекающем в изолированной системе.

2. Указать, изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса: а) при постоянных давлении и температуре; б) при постоянных объеме и температуре; в) в изолированной системе.

3. В каких случаях термодинамические функции приобретают свойства термодинамических потенциалов?

4. Привести схему расчета изменения энергии Гиббса для химической реакции при температуре T . Какой знак ΔG в этих условиях указывает на самопроизвольный процесс?

ГЛАВА 2. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Сложные термодинамические системы можно разделить на три группы: растворы, гетерогенные системы и химические реакции, а также их комбинации.

Раствором называется гомогенная система, состоящая не менее чем из двух независимых компонентов, в каждом элементарном объеме которого одинаковые физические, химические и термодинамические свойства.

Гетерогенной называется система, состоящая из нескольких фаз, находящихся в динамическом равновесии. Под *фазой* понимают однородную по составу и физическому состоянию часть системы, ограниченную поверхностью раздела. Каждая из фаз отличается от других видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, то есть самими термодинамическими свойствами.

Термодинамическая система может состоять как из одного, так и из нескольких веществ (компонентов). Очевидно, что величина свободной энергии многокомпонентной системы будет зависеть как от внешних условий (T , p , или V), так и от природы и количества веществ, составляющих систему. В случае, если состав системы изменяется, необходимо учесть влияние изменения состава на энергию системы.

Например, если система состоит из k компонентов, n_1 , n_2 , ..., n_k – количество 1-го, 2-го, ..., k -го компонентов. Тогда энергия Гиббса является функцией следующих переменных:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_k).$$

Для характеристики вклада каждого компонента в общую энергию системы введено понятие химического потенциала. *Химический потенциал* характеризует приращение соответствующего термодинамического потенциала при изменении количества данного компонента при постоянных естественных переменных и неизменном количестве остальных компонентов:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} .$$

При постоянных собственных параметрах системы, например, для энергии Гиббса при постоянных давлении и температуре, энергия системы становится термодинамическим потенциалом. Уменьшение энергии равно полезной работе системы, обусловленной изменением состава системы в результате протекания химической реакции или вследствие обмена веществом между системой и окружающей средой. *Химический потенциал* – это работа по изменению количества данного компонента на единицу при постоянных внешних параметрах и количестве всех других компонентов, составляющих данную систему.

2.1. Растворы

Различают твердые, жидкие и газообразные *идеальные* и *реальные* растворы, состоящие из растворителя и растворенных веществ. *Растворителем* обычно считают вещество, количество которого в растворе больше или которое не меняет своего агрегатного состояния при образовании раствора, остальные компоненты называют *растворенными*.

Идеальным называется такой раствор, все компоненты которого характеризуются одинаковой формой и размером молекул и одинаковой энергией межмолекулярных взаимодействий. Идеальные растворы встречаются довольно редко. Это гомогенные смеси близких по физико-химическим свойствам веществ. Например, смеси оптических изомеров, соседних членов одного и того же гомологического ряда. Моделью идеального газового раствора является смесь идеальных газов. Часто к идеальным растворам относят бесконечно разбавленные растворы.

Большинство растворов являются реальными. *Реальные* растворы – это растворы, компоненты которых отличаются либо по форме, либо по размерам, либо по энергии межмолекулярных взаимодействий.

Все свойства растворов подразделяют на экстенсивные и интенсивные. *Экстенсивные* свойства – свойства, зависящие как от общей массы раствора, так и от его состава, например V, U, H, G, S, C_p . Они относятся ко всему раствору, а не к отдельным его компонентам. *Интенсивные* свойства – это такие свойства, которые зависят только от состава раствора и не зависят от массы, например, давление насыщенного пара.

Для характеристики растворов используют средние молярные и парциальные молярные свойства. *Среднее молярное свойство* – экстенсивное свойство 1 моль раствора. Например, средний молярный объем можно рассчитать по формуле:

$$V_m = \frac{V}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots},$$

где n_1, n_2, n_3, \dots – количество молей первого, второго, третьего и т.д. компонентов.

Парциальное молярное свойство i -го компонента – это частная производная от экстенсивного свойства раствора (Z) по количеству молей этого компонента (n_i) при постоянстве количества всех остальных компонентов и внешних параметрах (p и T). В общем случае парциальная молярная величина (\bar{Z}) определяется:

$$\bar{Z} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (2.1)$$

Парциальное молярное свойство является характеристикой отдельного компонента системы, то есть является интенсивным свойством раствора. Например, парциальный молярный объем i -го компонента:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}.$$

Парциальные молярные величины компонентов гомогенной системы при $p, T = \text{const}$ связаны уравнением Гиббса - Дюгема:

$$\sum_{j=1}^k n_j d\bar{Z}_j = 0. \quad (2.2)$$

Для бинарного раствора, то есть гомогенной системы, состоящей из растворителя 1 и растворенного вещества 2, уравнение Гиббса–Дюгема имеет вид:

$$n_1 d\bar{Z}_1 + n_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad \text{или} \quad d\bar{Z}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{Z}_2.$$

Данное уравнение позволяет рассчитать свойство одного из компонентов раствора при известной зависимости от состава парциального мольного свойства другого компонента.

Наибольшее значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса, которая называется *химическим потенциалом*.

$$\bar{G} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Если в уравнении (2.2) перейти к мольной доле, поделив каждое слагаемое на $\sum_j n_j$, а под величиной \bar{Z}_i понимать химический потенциал, получим уравнение Гиббса–Дюгема в виде

$$\sum_{j=1}^k x_j d\mu_j = 0. \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) является *условием термодинамического равновесия в растворе*.

Равновесные свойства растворов, как и других сложных термодинамических систем, часто описываются свойствами их компонентов.

Химический потенциал компонента идеального раствора. Если общее давление газовой смеси невелико, то каждый газ будет оказывать свое собственное давление, причем такое, как если бы он один занимал весь объем. Это давление называется *парциальным* (p_i). Химический потенциал компонента смеси идеальных газов равен:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p_i, \quad (2.4)$$

где μ_i° – химический потенциал чистого идеального газа при нормальном давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па, который зависит от температуры и природы данного вещества.

Выражая парциальное давление газа p_i через общее давление и мольную долю газа x_i , получаем выражение для зависимости химического потенциала i -го компонента от мольной доли:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln p(x_i, p) = \mu_i^{\circ} + RT \ln p + RT \ln x_i,$$

где $(\mu_i^{\circ} + RT \ln p)$ – химический потенциал идеального газа при $x_i = 1$ (то есть в индивидуальном состоянии) при давлении p и температуре T ; зависит от температуры и общего давления.

Для *компонентов идеального жидкого раствора* применимо уравнение:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i, \quad (2.5)$$

где μ_i° – стандартный химический потенциал индивидуального компонента в жидком состоянии ($x_i = 1, \mu_i = \mu_i^{\circ}$) зависит от температуры и давления; x_i – мольная доля компонента.

Химический потенциал компонента реального раствора. Для реальных растворов зависимости (2.4) и (2.5) неприменимы, поскольку не учитывают различия в межмолекулярных взаимодействиях компонентов. Для описания термодинамических свойств реальных растворов вводится дополнительная величина, которая получила название *летучесть* (f_i). Химический потенциал компонента реального газового раствора рассчитывается по методу Льюиса, форма уравнения сохраняется, а вместо парциального давления в него вводят величину f_i .

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i, \quad (2.6)$$

где μ_i^* – химический потенциал компонента реальной газовой смеси в стандартном состоянии.

Отношение летучести к парциальному давлению реального газового раствора называется коэффициентом летучести:

$$\gamma = \frac{f}{p} \text{ или } f = \gamma p .$$

Величина коэффициента летучести отражает все межмолекулярные взаимодействия, возникающие в реальных растворах.

Аналогично, для *жидких реальных растворов* «действующую» концентрацию заменяют соответствующей величиной – *активностью* (a_i) и уравнение для химического потенциала принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i , \quad (2.7)$$

где μ_i^* – химический потенциал компонента реального жидкого раствора в стандартном состоянии.

Перепишем уравнение для химического потенциала в виде

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i ,$$

следовательно, термодинамическая активность описывает работу переноса 1 моль i -го компонента из стандартного раствора в данный реальный раствор.

Активность и концентрация компонента связаны через коэффициент активности (γ_i):

$$a_i = c \gamma_i .$$

В зависимости от способа выражения концентрации раствора различают рациональный (γ_x), молярный (γ_c) и моляльный (γ_m) коэффициенты активности. Обычно моляльные коэффициенты активности приведены в справочной литературе для электролитов в растворах.

Для определения активности нужно выбрать стандартное состояние, то есть состояние, при котором коэффициент активности равен 1. Существует два основных стандартных состояний: чистого вещества или компонента в бесконечно разбавленном растворе.

2.2. Гетерогенные системы

Гетерогенная система состоит из нескольких фаз простых веществ или химических соединений, которые можно выделить, и они могут существовать самостоятельно вне данной системы. Индивидуальные вещества, приращения концентраций которых независимы и отражают все возможные изменения в составе системы, называются *компонентами*.

Наличие обратимых химических реакций обуславливает существование количественных связей между концентрациями веществ (термодинамических уравнений), число которых равно числу независимо протекающих обратимых реакций. В этом случае число компонентов равно разности числа веществ, образующих систему, и количества независимо протекающих обратимых реакций.

Пусть гетерогенная система состоит из K независимых компонентов и Φ фаз. Если она находится в состоянии термодинамического равновесия при p , $T = \text{const}$, то общее условие равновесия имеет вид:

$$dG = 0.$$

Условие равновесия в Φ -фазной K -компонентной системе описывается теоремой равновесия Гиббса: *условием термодинамического равновесия в гетерогенной системе является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах при p , $T = \text{const}$ или V , $T = \text{const}$:*

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^{(m)} \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^{(m)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_k' &= \mu_k'' = \mu_k''' = \dots = \mu_k^{(m)} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Например, для двухфазной трехкомпонентной системы условие равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned}\mu'_1 &= \mu''_1 \\ \mu'_2 &= \mu''_2 \\ \mu'_3 &= \mu''_3\end{aligned}$$

где μ'_1, μ'_2, μ'_3 – химические потенциалы 1, 2 и 3-го компонентов в одной фазе; $\mu''_1, \mu''_2, \mu''_3$ – химические потенциалы 1, 2 и 3-го компонентов в другой фазе.

Если в системе K компонентов и Φ фаз, то основной закон фазового равновесия (*правило фаз Гиббса*) запишется:

$$C = K - \Phi + n, \quad (2.9)$$

где C – число термодинамических степеней свободы; n – число внешних параметров, влияющих на состояние равновесия.

Обычно внешних параметров два (внешнее давление и температура), то есть в уравнении (2.9) $n = 2$.

Для описания состояния многофазных систем в термодинамике применяется метод диаграмм состояния. В этом методе под числом термодинамических степеней свободы понимают число координатных осей, необходимых для изображения диаграммы состояния. Например, для трехкомпонентной системы ($K = 3$) максимальное число координатных осей определится из уравнения (2.9) при минимальном числе фаз, равном единице ($\Phi = 1$):

$$C_{\max} = 3 - 1 + 2 = 4 \quad (p, T, x_1, x_2).$$

2.3. Однокомпонентная двухфазная система. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона

Для двухфазной однокомпонентной системы в соответствии с теоремой равновесия Гиббса (2.8) условие равновесия имеет вид:

$$\mu' = \mu''.$$

Состав фаз постоянен, химические потенциалы компонента зависят только от внешних параметров p и T :

$$\mu' = \mu'(p, T) \quad \text{и} \quad \mu'' = \mu''(p, T).$$

Продифференцировав по обоим переменным и подставив значения термодинамических величин для каждого дифференциала, получим

$$-\bar{S}'dT + \bar{V}'dp = -\bar{S}''dT + \bar{V}''dp,$$

где \bar{S}', \bar{S}'' – мольная энтропия компонента в первой и второй фазах соответственно; \bar{V}', \bar{V}'' – мольный объем компонента в первой и второй фазах соответственно.

Преобразуем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}'' - \bar{S}'}{\bar{V}' - \bar{V}''}.$$

Разности в числителе и знаменателе отражают изменение мольной энтропии или мольных объемов при переходе вещества из фазы «'» в фазу «''». Тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{S}}{T(\bar{V}' - \bar{V}'')}.$$

С учетом изменения энтропии при фазовом превращении равном

$$\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{S} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H}}{T_{\text{ф.п.}}},$$

где $\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H}$ – мольная теплота фазового перехода; $T_{\text{ф.п.}}$ – температура фазового перехода, получим,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H}}{T(\bar{V}' - \bar{V}'')} \quad (2.10)$$

Полученное уравнение (2.10) называется *уравнение состояния однокомпонентной двухфазной системы Клаузиуса - Клапейрона*.

В процессе *плавления* производная dT/dp показывает, на какую величину нужно изменить давление, чтобы изменить температуру плавления вещества на 1 градус. Для большинства ве-

ществ плотность твердой и жидкой фаз соотносятся $\rho_{\text{т}} > \rho_{\text{ж}}$, тогда $(\bar{V}' - \bar{V}'') > 0$ и $\frac{dp}{dT} > 0$. Следовательно, с повышением давления температура плавления будет увеличиваться. Если $\rho_{\text{т}} < \rho_{\text{ж}}$, например, для воды, то $(\bar{V}' - \bar{V}'') < 0$, $\frac{dp}{dT} < 0$ и с повышением давления температура плавления будет снижаться.

Для процессов *возгонки* твердого вещества или *испарения* жидкости можно допустить, что $\bar{V}' \gg \bar{V}''$. Если паровую фазу можно считать идеальной, то в соответствии с уравнением Менделеева - Клапейрона

$$\bar{V} = RT/p,$$

тогда уравнение (2.10) запишется:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H}}{RT^2}. \quad (2.11)$$

Уравнение (2.11) есть *уравнение состояния однокомпонентной двухфазной системы Клаузиуса - Клапейрона с участием паровой фазы*.

Проинтегрировав уравнение (2.11) в определенных пределах в узком интервале температур, приняв, что $\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H}$ постоянная величина, получим

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H} (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (2.12)$$

где $\Delta_{\text{ф.п.}} \bar{H}$ – среднее значение мольной теплоты фазового перехода в интервале температур от T_1 до T_2 .

Уравнение (2.12) позволяет рассчитать:

- 1) температуру кипения (или возгонки) вещества T_2 под давлением p_2 , если известна температура кипения (или возгонки) T_1 этого вещества под давлением p_1 и величина средней мольной теплоты испарения (или возгонки);

- 2) давление насыщенного пара индивидуального вещества p_2 при температуре T_2 , если известно давление насыщенного пара p_1 при температуре T_1 и средняя мольная теплота испарения (или возгонки);
- 3) среднюю мольную теплоту испарения или возгонки вещества $\Delta_{\text{ф.п.}}\bar{H}$, если известны значения давления насыщенного пара вещества при двух температурах.

2.4. Равновесие в гетерогенных системах, состоящих из двух и более компонентов

Равновесие жидкость – пар. Закон Рауля. Для двухфазной двухкомпонентной системы в соответствии с теоремой равновесия Гиббса (2.8) условие равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned}\mu'_1 &= \mu''_1, \\ \mu'_2 &= \mu''_2.\end{aligned}$$

Выразим химический потенциал i -го компонента в жидкой фазе через его термодинамическую активность, а в паровой фазе – через его парциальное давление, то есть примем, что паровая фаза идеальна. Тогда получим:

$$\mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^o + RT \ln p_i.$$

Если за стандартное состояние принят чистый компонент, тогда

$$(\mu_i^* - \mu_i^o) = RT \ln p_i^o,$$

где p_i^o – давление насыщенного пара над индивидуальным i -м компонентом при температуре раствора.

Объединим последние уравнения, подставив вместо выражения в скобках его значение, получим:

$$RT \ln p_i^o + RT \ln a_i = RT \ln p_i,$$

откуда следует

$$p_i^o a_i = p_i.$$

Выразив активность через мольную долю и коэффициент активности, получим:

$$p_i = x_i \gamma_i p_i^0, \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) справедливо для любых летучих жидких растворов. Применительно к идеальным жидким растворам ($\gamma_i \rightarrow 1$) уравнение (2.13) запишется

$$p_i = x_i p_i^0. \quad (2.14)$$

Данное выражение носит название *закон Рауля* и справедливо для идеальных жидких растворов летучих компонентов. Для раствора, состоящего из двух летучих компонентов, данный закон можно сформулировать следующим образом: *парциальное давление пара компонента над раствором прямопропорционально его мольной доле в жидком растворе.*

Для описания зависимости давления пара компонента от состава реального раствора используют уравнение в виде (2.13).

Зависимость давления пара каждого компонента (p_1, p_2) и общего давления над раствором (p) от состава (x_1, x_2) двухкомпонентного раствора представляется в виде диаграммы, пример которой приведен на рис. 2.1.

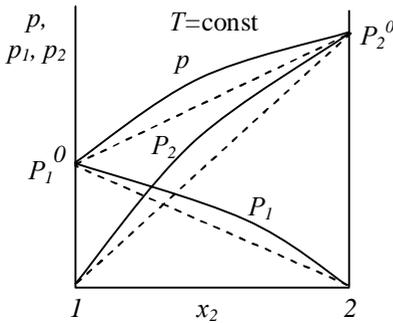


Рис. 2.1. Зависимости давления паров от состава идеального раствора (пунктирная линия), реального раствора (сплошная линия)

Различие составов жидкости и равновесного с нею пара имеет большое значение, так как позволяет разделять летучую смесь на практически чистые компоненты. Основными методами разделения жидких летучих смесей является *перегонка* и *ректификация*. Эти методы основаны на испарении летучей смеси и конденсации образовавшегося пара.

Различают простую и фракционную перегонку или ректификацию. При простой перегонке нагревание жидкости сопровождается непрерывным отбором пара и его конденсацией. В результате простой перегонки можно выделить практически в чистом виде только один из компонентов (менее летучий компонент). Более летучий компонент при простой перегонке в чистом виде не выделяется. Фракционная перегонка заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации и позволяет разделить раствор на чистые компоненты.



Рис. 2.2. Промышленная ректификационная установка

На производстве фракционная перегонка осуществляется непрерывно и называется ректификацией. Пример промышленной ректификационной установки показан на рис. 2.2. Дистилляция применяется в промышленности и в лабораторной практике для разделения и рафинирования сложных веществ: для разделения смесей органических веществ, в первую очередь нефти, получение летучих веществ в парфюмерии; очистка этилового спирта.

Основными законами перегонки и ректификации являются законы Коновалова.

1-й закон Коновалова: *пар по сравнению с жидкостью обогащен тем компонентом, добавление которого к бинарной смеси увеличивает общее давление пара при данной температуре или понижает температуру кипения при данном давлении.*

2-й закон Коновалова: *точкам экстремума на кривой зависимости общего давления пара от состава раствора (температуры кипения раствора от состава раствора) соответствуют азеотропные нераздельно кипящие смеси, в которых состав жидкости и состав равновесного с нею пара одинаковы.*

Примером смеси, образующей азеотроп, является бражка, основными компонентами которой являются этиловый спирт и

вода. При концентрации этилового спирта, равной 96 % об. образуется азеотропная смесь, поэтому путем обычной ректификации получить 100 %-ный этиловый спирт нельзя.

На практике для устранения азеотропа предпринимают различные меры, например, повышают внешнее давление, в результате увеличивается температура кипения смеси и азеотроп исчезает или изменяется его состав.

Равновесие жидкость-жидкость. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Для двухфазной трехкомпонентной системы в соответствии с теоремой равновесия Гиббса (2.8) условие равновесия имеет вид:

$$\begin{aligned}\mu'_1 &= \mu''_1, \\ \mu'_2 &= \mu''_2, \\ \mu'_3 &= \mu''_3.\end{aligned}$$

Если две жидкости 1 и 2 практически не смешивающиеся друг с другом, а третий компонент способен не одинаково растворяться в обоих жидкостях, то происходит распределение третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями. При установлении равновесия в соответствии с теоремой Гиббса химические потенциалы распределяющегося вещества в соприкасающихся фазах и будут равны.

Выразим химический потенциал третьего компонента в обеих жидких фазах через его термодинамическую активность:

$$\mu_3 = \mu_3^* + RT \ln a_3 .$$

Подставим значение химического потенциала в условие равновесия:

$$\mu_3^{*'} + RT \ln a_3' = \mu_3^{*''} + RT \ln a_3'',$$

где a_3' , a_3'' – термодинамические активности распределяющегося компонента в обеих фазах.

Преобразуем:

$$RT (\ln a_3' - \ln a_3'') = \mu_3^{*''} - \mu_3^{*'} ;$$

$$\frac{a'_3}{a''_3} = \exp \left[\frac{\mu_3^{*''} - \mu_3^{*'}}{RT} \right].$$

Так как стандартный химический потенциал зависит только от температуры, в правой части имеем величину, постоянную при $T = \text{const}$, тогда

$$\frac{a'_3}{a''_3} = K,$$

где K – константа распределения вещества между несмешивающимися жидкостями.

Если количество добавленного третьего компонента мало по сравнению с массами фаз, то термодинамические активности можно заменить концентрациями:

$$\frac{c'_3}{c''_3} = k, \quad (2.15)$$

где c'_3 , c''_3 – равновесные концентрации распределяющегося вещества в соприкасающихся фазах; k – коэффициент *распределения* вещества между несмешивающимися жидкостями.

Уравнение (2.15) описывает закон распределения: *отношение равновесных концентраций распределяющегося вещества в двух соприкасающихся, но не смешивающихся растворителях, есть величина постоянная при $T = \text{const}$.*

Закон распределения является основой для расчета процесса разделения смесей методами *жидкостной экстракции*.

Экстракция – процесс извлечения растворенного вещества (целевого компонента) из раствора с помощью другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым.

Экстракция применяется в промышленности для получения чистого растворителя (очистка) или целевого компонента (концентрирование или разделение) в лабораторных или технологических целях (рис. 2.3). Движущая сила экстракции – разность химических потенциалов извлекаемого вещества в растворе и экстрагенте. При выборе экстрагента сравнивают значения коэф-

фициентов распределения, которые определяют экспериментально или находят в справочниках. Чем больше k , тем эффективнее экстракция при условии, что в выражении (2.14) в числителе концентрация компонента в экстрагенте.



Рис. 2.3. Промышленная экстракционная установка

Экспериментально установлено, что лучшее извлечение компонента достигается, если экстракция осуществляется в несколько приемов небольшими порциями экстрагента, чем один раз таким же общим количеством экстрагента. Таким образом, чем больше кратность экстракции, тем эффективнее извлечение целевого компонента.

2.5. Коллигативные свойства растворов

Коллигативными называются свойства разбавленных растворов нелетучих растворенных веществ, не зависящие от природы растворенного вещества и определяющиеся только его концентрацией и природой растворителя. К таким свойствам относятся: понижение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, осмотическое давление.

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором нелетучего вещества по сравнению с давлением пара чистого растворителя при той же температуре равно мольной доле растворенного вещества (x_2):

$$\frac{P_1^0 - P}{P_1^0} = x_2 \cdot$$

Раствор нелетучего вещества кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Повышение температуры

кипения разбавленного раствора нелетучего вещества по сравнению с температурой кипения чистого растворителя $T_k - T_k^0 = \Delta T_k$ прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества (m);

$$\Delta T_k = E m,$$

где E – эбулиоскопическая постоянная растворителя, определяемая по формуле

$$\frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1}{\Delta_{\text{исп}} \bar{H}} = E,$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения; $\Delta_{\text{исп}} \bar{H}$ – молярная энтальпия испарения; M_1 – молярная масса растворителя.

Эбулиоскопическая постоянная зависит от природы растворителя, и численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора. Значения E для различных растворителей приведены в справочниках.

Если молекулы растворенного вещества подвергаются диссоциации, то количество моль в растворе увеличивается. С учетом этого процесса уравнение для повышения температуры кипения раствора ΔT_k принимает вид:

$$\Delta T_k = i E m,$$

где i – изотонический коэффициент или коэффициент Вант-Гоффа, рассчитываемый по формуле

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

где α – степень диссоциации электролита; ν – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Физико-химические методы, основанные на измерении повышения температуры кипения растворов, называются *эбулиоскопическими*. Они применяются для определения концентрации растворенного вещества, его молярной массы, изотонического коэффициента и степени диссоциации электролита. Для определения молярной массы растворенного вещества эксперименталь-

но измеряют ΔT_k раствора и рассчитывают молярную массу растворенного вещества по формуле

$$M_2 = \frac{E g_2}{\Delta T_k} = E,$$

где g_2 – масса навески растворенного вещества.

При охлаждении разбавленных растворов нелетучих веществ до определенной температуры выкристаллизовывается растворитель, то есть появляется твердая фаза, образованная чистым растворителем. Раствор нелетучего вещества замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Понижение температуры замерзания разбавленного раствора нелетучего вещества по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя $T_3 - T_3^0 = \Delta T_3$ прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества.

$$\Delta T_3 = K m,$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя, определяемая по формуле

$$\frac{RT_{\text{пл}}^2 M_1}{\Delta_{\text{пл}} \bar{H}} = K,$$

где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $\Delta_{\text{пл}} \bar{H}$ – молярная энтальпия плавления и M_1 – молярная масса растворителя.

Криоскопическая постоянная зависит от свойств растворителя и численно равна понижению температуры замерзания одномолярного раствора. Значения K для различных растворителей приведены в справочной литературе.

Для разбавленных растворов электролитов с учетом диссоциации растворенного вещества имеем

$$\Delta T_3 = i K m.$$

Методы анализа, основанные на измерении понижения температуры замерзания, называются *криоскопическими*. Они также применяются для определения молярной массы, концен-

трации и степени диссоциации растворенного вещества и является более точным, чем эбуллиоскопический.

Кроме трех описанных свойств разбавленных растворов нелетучих веществ, в них также может протекать *осмос* и возникать *осмотическое давление*. Рассмотрим следующую систему, показанную на рис. 2.4. Сосуд разделен на две части полупроницаемой мембраной, одна часть сосуда (I) заполнена чистым

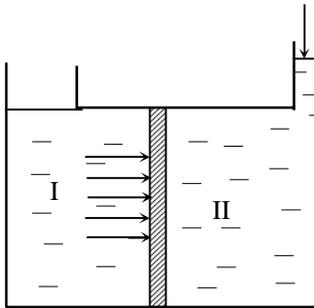


Рис. 2.4. Осмометр
(I – растворитель, II – раствор)

растворителя (фаза I) больше химического потенциала растворителя в растворе (фаза II):

$$\mu_1' > \mu_1''$$

Следовательно, растворитель будет проникать через мембрану в раствор, что приведет к разбавлению раствора и уровень жидкости во второй части сосуда повысится. Этот процесс называется *осмосом* – самопроизвольным проникновением растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану.

Растворитель будет проникать в раствор через полупроницаемую перегородку до тех пор, пока в системе не установится равновесие, которое характеризуется равенством химических потенциалов растворителя в растворе μ_1'' и в чистом растворителе μ_1' :

$$\mu_1' = \mu_1''$$

Проникновение растворителя в раствор и разбавление раствора можно предотвратить. Давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения осмоса и приведения сис-

темы в равновесие, называется *осмотическим давлением* (π). Осмотическое давление идеального разбавленного раствора можно рассчитать по уравнению

$$\pi = RTc,$$

где c – молярная концентрация растворенного вещества.

Осмотическое давление не зависит от природы мембраны и растворенного вещества, определяется только температурой и концентрацией раствора.

Для растворов электролитов осмотическое давление рассчитывается по формуле:

$$\pi = iRTc.$$

Явление осмоса лежит в основе различных методов очистки и разделения смесей, которые называются мембранными (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Промышленная ультрафильтрационная установка

Если со стороны раствора приложить внешнее давление, превышающее осмотическое, то растворитель будет переходить через полупроницаемую перегородку из раствора в чистый растворитель, а раствор концентрироваться. Данное явление называется обратным осмосом, а метод разделения жидких смесей – обратноосмотическим.

Лабораторная работа № 4. **Определение температуры кипения** **индивидуальных жидкостей**

Цель работы: овладение методом измерения температуры кипения жидкости при атмосферном давлении, вычисление теплоты испарения, эбуллиоскопической постоянной и идентификация соединения по температуре кипения.

Прибор и реактивы: эбуллиометр Свентославского, органические жидкости (приведены в табл. 2.1)

Теоретические сведения

Каждое индивидуальное органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях (температура и давление). Легче всего определяются и приводятся в литературе температура кипения, температура плавления, плотность, показатель преломления. Наиболее просто провести идентификацию соединения, а также доказать его чистоту, определив его физические константы и сравнив их с имеющимися литературными данными. В практике чистым называют вещество, содержащее малое количество известных примесей. Интерес к чистым веществам обусловлен потребностями современной науки и техники в материалах с особыми физико-химическими свойствами.

Температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему, называется температурой кипения ($T_{\text{кип}}$). Температура кипения в отличие от температуры плавления сильно зависит от внешнего давления, поэтому необходимо указывать давление, при котором проводилось измерение. Если температура кипения измерена при давлении 760 мм рт. ст., она называется нормальной температурой кипения. Величина температуры кипения вещества в значительной степени зависит от размеров его молекул и вклада межмолекулярных взаимодействий. На значение $T_{\text{кип}}$ влияет присутствие даже небольшого количества примесей. Поэтому температуру кипения используют для идентификации жидкости и характеристики ее чистоты.

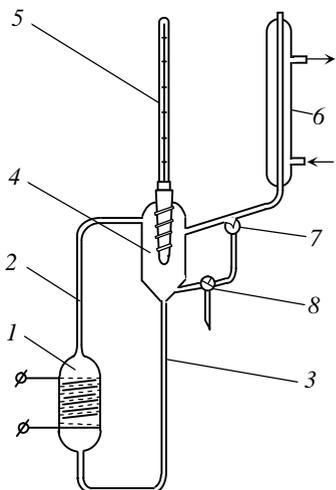


Рис. 2.6. Эбуллиометр
Свентославского: 1 – колба;
2, 3 – соединительные трубки;
4 – цилиндрическая емкость;
6 – холодильник; 7 – счетчик
капель; 8 – кран

Экспериментальная установка для измерения температуры кипения жидкости (рис. 2.6) состоит из колбы 1 вместимостью 40 см³ с электрообогревом, соединенной трубками 2 и 3 с цилиндрической емкостью 4 с высококипящей жидкостью, в которую помещен термометр 5 с карманом. На внешней поверхности кармана предусмотрены напаянные витки из стекла для увеличения продолжительности контакта жидкости со стенкой кармана. В цилиндре 4 происходит разделение пара и жидкости. Пар, поступающий в трубку обратного холодильника 6, конденсируется. Конденсат поступает в счетчик капель 7, предназначенный для контроля интенсивности кипения.

Конденсат и жидкость из емкости 4 возвращаются по переточной трубке 3 в колбу 1. Пробу конденсата для анализа отбирают с помощью трехходового крана 8.

Для выполнения работы можно применять другие экспериментальные установки для измерения температуры кипения жидкости при атмосферном давлении

Порядок выполнения работы

1. В колбу 1 через верхнюю часть обратного холодильника (конденсатора) 6 налить 25 см³ исследуемой жидкости. В термометрический карман поместить термометр 5 и укрепить его в лапке штатива. Включить обогрев колбы. Обогрев регулировать с помощью реостата таким образом, чтобы число капель в счетчике 7 составляло 30-60 в минуту.

2. После того как температура перестанет меняться и останется постоянной в течение 10 мин, снять показания термометра и отметить атмосферное давление.

Обработка опытных данных

1. Привести температуру кипения T_k к нормальным условиям по уравнению

$$T_k = (273 + t_k) + \Delta T,$$

$$\Delta T = 9 \cdot 10^{-7} (1,0133 \cdot 10^5 - p) (273 + t_k),$$

где t_k – нормальная температура кипения, °С; p – рабочее давление, Па.

2. Воспользовавшись правилом Трутона

$$\frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_k} = 89,12 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

рассчитать теплоту (энтальпию) испарения исследуемой жидкости $\Delta_{\text{исп}} H$ (Дж/моль) и сравнить с табличным значением (табл. 2.1).

3. Рассчитать эбуллиоскопическую постоянную

$$E = \frac{R(T_k^0)^2 M}{1000 \Delta_{\text{исп}} H},$$

где M – молярная масса исследуемой жидкости, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Сравнить полученное значение со справочным, приведенным в табл. 2.1, и идентифицировать органическое соединение.

Таблица 2.1

Температуры кипения, энтальпии испарения и эбуллиоскопические постоянные органических соединений

Вещество	$T_{\text{кип}}$, °С	$\Delta H_{\text{исп}}$, Дж/моль	E , град/моль
Ацетон CH_3COCH_3	56,1	29643	1,48
Бензол C_6H_6	80,2	30750	2,57
Диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	34,6	27436	2,02
Пропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,2	40849	1,73
Трихлорметан (хлороформ) CHCl_3	61,2	29370	3,80
Тетрахлорметан CCl_4	76,7	29833	5,30
Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	76,2	32263	2,83
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	77,4	38890	1,05

Полученные результаты внести в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Вещество	$T_{к*}$, К	p , Па	$\Delta H_{исп}$ Дж/моль			E , град/моль		
			опыт.	справ.	δ , %	опыт.	справ.	δ , %

На основании полученных результатов рассчитать для одного моль исследуемого вещества изменения энтропии ΔS , энергии Гиббса ΔG при кипении.

Контрольные вопросы и задания

1. Привести уравнение Клаузиуса - Клапейрона для равновесий «жидкость – пар» в дифференциальной и интегральной формах.
2. Как с помощью уравнения Клаузиуса - Клапейрона определить теплоты фазовых переходов?
3. Какова связь между энтальпиями возгонки, испарения и плавления?

Лабораторная работа № 5.

Изучение распределения йода между водой и органическим растворителем

Цель работы: экспериментальное установление распределения йода между водой и органическим растворителем.

Реактивы: водный раствор I_2 с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, органический растворитель с плотностью больше плотности воды (тетрахлорметан, хлороформ), раствор $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией эквивалента $0,01 \text{ моль/дм}^3$, раствор крахмала.

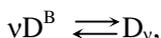
Теоретические сведения

С распределением вещества между двумя практически не смешивающимися жидкостями связан один из распространенных технологических и лабораторных процессов – жидкостная экстракция. Жидкостная экстракция применяется для выделения целевого компонента (распределяемого вещества), получения концентрированного продукта (экстракта).

Рассматриваемые системы ($K = 3$, $\Phi = 2$, $n = 0$) в изобарно-изотермических условиях (p , $T = \text{const}$) относятся к моновариантным, так как число степеней свободы, согласно правилу фаз Гиббса (2.9), равно единице. Равновесная концентрация распределяемого вещества в одной фазе является однозначной функцией концентрации его во второй фазе. Эта количественная взаимосвязь, приведенная в виде уравнения (2.15), называется *законом распределения*.

Если распределяемое между двумя несмешивающимися жидкостями А и В вещество D диссоциирует или ассоциирует в одной из фаз, то данное обстоятельство учитывается в законе распределения.

Йод (вещество D) в фазе В подвергается ассоциации



где v – число молекул, образующих ассоциат D_v , и тогда выражение закона распределения принимает вид:

$$K = \frac{c_D^B}{(c_D^B)^n}, \quad (2.16)$$

где n – доля молекул D, подвергающихся ассоциации в растворе В.

Экспериментально определяют равновесные концентрации распределяемого вещества в обеих фазах, изменяя объемы соприкасающихся фаз или количество вводимого третьего компонента. Затем графически или аналитически определяют n и K .

Порядок выполнения работы

1. В мерной колбе объемом 500 см^3 приготовить рабочий раствор йода в воде (сырьё) десятикратным разбавлением исходного раствора. Уточнить концентрацию полученного раствора титрованием раствором тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с молярной концентрацией эквивалента $0,01 \text{ моль/дм}^3$. Для титрования пипеткой отобрать 10 см^3 раствора, титровать до слабо-желтой окраски с последующим добавлением 2-3 капель крахмала и титрованием до полного обесцвечивания. Зафиксировать объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование.

2. В сухую коническую колбу с пробкой (экстрактор) налить 50 см³ рабочего раствора (сырья) и органический растворитель, вид и объем которого в интервале 5-15 см³ выдаются преподавателем.

3. Содержимое колбы перемешивать в течение 20 мин, не допуская контакта его с пробкой, вручную или с помощью вибровстряхивателя.

4. Оставить колбу в спокойном состоянии на 3-5 мин для полного расслоения фаз.

5. Декантировать (слить) водную фазу в сухой стакан, отобрать пипеткой 10 см³ пробы для титрования (способ см. в п. 1). Зафиксировать объем титранта (0,01 моль/дм³ раствора Na₂S₂O₃), израсходованного на титрование пробы.

Обработка опытных данных

1. Рассчитать концентрацию йода в водном растворе (исходную $c_{D_{нач}}^A$ и равновесную после экстракции c_D^A , моль/дм³) по формуле:

$$c_D^A = \frac{c_{Na_2S_2O_3} V_{Na_2S_2O_3}}{2V_{пр}}, \quad (2.17)$$

где $c_{Na_2S_2O_3}$ – концентрация раствора Na₂S₂O₃, моль/дм³; $V_{Na_2S_2O_3}$ – объем раствора Na₂S₂O₃, израсходованного на титрование, см³; $V_{пр}$ – объем пробы, взятой для титрования, см³.

2. Рассчитать равновесную концентрацию йода в органическом растворителе (экстракте) c_D^B , моль/дм³ по уравнению материального баланса:

$$c_D^B = \frac{(c_{D_{нач}}^A - c_D^A) \cdot V_A}{V_B}, \quad (2.18)$$

где $c_{D_{нач}}^A, c_D^A$ – концентрации йода в исходном и равновесном (после экстракции) водном растворе соответственно, моль/дм³; V_A, V_B – объемы водной и органической фаз в колбе для экстракции, см³.

Результаты эксперимента и расчета записать в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Концентрация йода в рабочем растворе $c_{D_{нач}}^A = \underline{\hspace{2cm}}$ моль/дм³

Номер колбы	1	2	3	4	5
Объем органического растворителя, V_B , см ³					
Концентрация йода в водной фазе после экстракции, c_D^A , моль/дм ³					
Концентрация йода в органическом растворителе c_D^B , моль/дм ³					
$\ln c_D^A$					
$\ln c_D^B$					

3. Определить значения коэффициента распределения K и показателя степени n в уравнении (2.16). Для этого привести уравнение к линейному виду $y = a + b \cdot x$, решив его относительно c_D^B и прологарифмировав левую и правую части полученного уравнения:

$$c_D^B = K \cdot (c_D^A)^n,$$

$$\ln c_D^B = \ln K + n \cdot \ln c_D^A. \quad (2.19)$$

В уравнении (2.19) $\ln c_D^B = y$, $\ln c_D^A = x$, $\ln K = a$, $n = b$ (a – свободный член, b – угловой коэффициент прямой).

Построить график зависимости $\ln c_D^B = f(\ln c_D^A)$ на миллиметровой бумаге или в графическом редакторе, например Excel. Отрезок, отсекаемый на оси ординат (при $x = 0$) равен свободному члену a , тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс – угловому коэффициенту $b = n$. В случае построения графика в графическом редакторе вывести аппроксимирующее уравнение и записать значения a и b . Вычислить значение $K = e^a$.

4. Записать закон распределения для изученной системы в явном виде, подставив в формулу (2.16) найденные значения K и n .

Контрольные вопросы и задания

1. Дать определение фазы, компонента. Описать изученную гетерогенную систему.
2. Применить правило фаз Гиббса к 3-компонентной 2-фазной системе. Определить число степеней свободы.
3. Получить закон распределения без учета ассоциации йода в органическом растворителе.
4. Что такое экстракция и каковы области ее применения?
5. Описать методику установления закона распределения йода между водой и органическим растворителем.

Лабораторная работа № 6.

Изучение равновесия в трехкомпонентных жидких системах с ограниченной растворимостью

Цель работы: определить составы трехкомпонентных растворов методом титрования, соответствующих границе растворимости, и построить изотерму растворимости.

Реактивы: три жидких вещества: А (бензол, толуол, ксилол, хлороформ, тетрахлометан), В (ацетон, метанол, этанол, уксусная кислота), С (вода).

Теоретические сведения

Для описания состояния многофазных систем в термодинамике широко распространен метод диаграмм состояния. В этом методе под числом термодинамических степеней свободы понимают число координатных осей необходимых для изображения диаграммы состояния. Например, для трехкомпонентной системы ($K=3$) максимальное число координатных осей определится из уравнения (2.9) при минимальном числе фаз, которое равно $\Phi = 1$. Определим максимальное число степеней свободы:

$$C_{\max} = 3 - 1 + 2 = 4 \quad (p, T, x_1, x_2), \quad (2.20)$$

число степеней свободы (или число координатных осей) определится в этом случае следующими параметрами: давлением, тем-

пературой и концентрациями двух компонентов. Концентрация третьего компонента определяется уравнением:

$$x_3 = 1 - (x_1 + x_2),$$

где x_1 , x_2 и x_3 – мольные доли 1, 2 и 3-го компонента.

Из уравнения (2.20) получили максимальное число осей равно четырем, следовательно, для иллюстрации состояния этой системы необходимо построить четырехмерную диаграмму. Известно, что даже трехмерную диаграмму изобразить достаточно сложно. Проще построить и анализировать двухмерную диаграмму, по этому в основном уравнении фазового равновесия (2.9) число влияющих внешних параметров принимают равным нулю (при p и $T = \text{const}$). В этом случае уравнение (2.9) преобразуется в равенство

$$C = K - \Phi \quad (2.21)$$

Тогда для $K = 3$ и $\Phi = 1$, $C = 2$ (x_1, x_2), то есть имеем две координаты для построения диаграммы состояния. Поскольку все компоненты в системе равноценны, то диаграмму состояния изображают в виде равностороннего треугольника. Точки в вершинах треугольника отражают состояние чистых компонентов. По сторонам этого треугольника располагаются точки, отражающие состояние двухкомпонентной системы, а внутри треугольника – точки, характеризующие состояние трехкомпонентной системы. Любая точка треугольника показывает соотношение компонентов в ней, то есть равновесные концентрации компонентов, поэтому треугольники называют концентрационными. Число термодинамических степеней свободы определяют по уравнению (2.21) в любой точке концентрационного треугольника.

Соотношение компонентов в любой точке внутри треугольника (трехкомпонентная система) определяют с помощью концентрационного треугольника Гиббса или Розебума. Для удобства отсчета концентрации компонентов в треугольнике размечается сетка с шагом, как правило, в 10 %.

В *концентрационном треугольнике Гиббса* за единицу отсчета (или 100 %) принимают высоту треугольника. Для определения состава трехкомпонентной системы в точке Р необходимо

опустить перпендикуляры из этой точки на каждую из сторон треугольника, как показано на рис. 2.7.

Высота a соответствует относительному содержанию компонента А и составляет 33 %, высота b соответствует относительному содержанию компонента В и составляет 52 %, высота c соответствует содержанию компонента С и составляет 15 %. В сумме все отрезки a , b и c составляют длину высоты треугольника или 100 %.

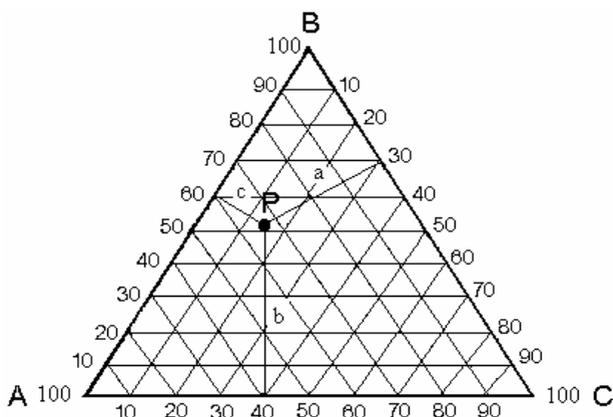


Рис. 2.7. Концентрационный треугольник Гиббса

В концентрационном треугольнике Розебума за единицу отсчета (или 100 %) принимают сторону треугольника. Через заданную точку Р к одной из сторон треугольника проводят линии параллельно двум другим сторонам треугольника, как показано на рис. 2.8. Отрезки a , b и c , отсекаемые на стороне треугольника соответствуют относительному содержанию компонента А, В и С в растворе, соответственно.

Таким образом, получили: содержание компонента А равно 33 %, компонента В – 52 % и С – 15 %. Концентрации компонентов могут быть выражены в мол. долях %, масс. долях % или об. долях %. Результат определения концентраций как по методу Гиббса, так и по методу Розебума, как видно, одинаков.

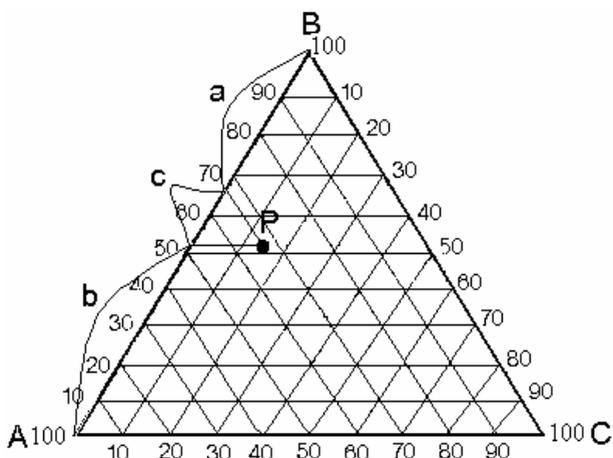


Рис. 2.8. Концентрационный треугольник Розебума

Следует заметить, что все точки на любой линии, параллельной стороне треугольника, отражают одинаковое содержание компонента, расположенного на противоположной вершине треугольника. Линию, проведенную из вершины в любую точку противоположной стороны треугольника, называют секущей, и каждая точка на ней соответствуют одинаковому соотношению компонентов противоположной стороны треугольника.

Порядок выполнения работы

Растворимость определяют путем титрования заранее приготовленных бинарных смесей различного состава третьим компонентом. Титрование ведут до помутнения раствора, что указывает на образование новой фазы. Обычно изучают наиболее распространенную трехкомпонентную систему с одной парой ограниченной взаимной растворимости (или полной нерастворимости) компонентов. Примером таких систем могут служить следующие вещества: А (бензол, толуол, ксилол, хлороформ, тетрахлорметан), В (ацетон, метанол, этанол, уксусная кислота), С (вода).

1. В восьми сухих конических колбах вместимостью 25 см³ с пробками приготовить бинарные смеси веществ А и В состава,

приведенного в табл. 2.4. Общий объем веществ А и В в каждой колбе должен быть равным 10 см³ (А, см³ + В, см³ = 10 см³).

Таблица 2.4

Соотношение компонентов А и В

А, см ³	3	4,5	6	7	8	8,5	9	9,5
В, см ³	7	5,5	4	3	2	1,5	1	0,5

2. Приступить к титрованию приготовленных смесей третьим компонентом (водой) до появления помутнения. Для получения результатов титрования с допустимой погрешностью (до 3-5 %), необходимо использовать бюретки с ценой деления 0,1 см³. Момент помутнения раствора определяют путем встряхивания закрытой пробкой колбы после добавления очередной порции воды. Объем С (воды), пошедший на титрование занести в табл. 2.5 совместно с объемами веществ А и В в исходном растворе в см³.

3. Для вычисления из объема (см³) массовой доли в % каждого компонента в насыщенном растворе использовать уравнение, в котором пренебрегают объемными эффектами при смешении компонентов:

$$M_i = V_i \cdot \rho_i \cdot 100 / \sum V_i \cdot \rho_i, \quad (2.22)$$

где i – номер компонента (1, 2, 3); M_i – массовая доля i -го компонента, %; V_i – объем i -го компонента, см³; ρ_i – плотность i го компонента, г/см³.

4. Результаты вычислений по уравнению (2.22) записать в табл. 2.5, и на основании этих данных построить изотерму растворимости, используя концентрационные треугольники Гиббса (рис. 2.7) или Розебума (рис. 2.8).

Таблица 2.5

Номер колбы	А		В		С	
	см ³	масс. доли %	см ³	масс. доли %	см ³	масс. доли %
1						

Контрольные вопросы и задания

1. Из общего условия термодинамического равновесия получить условие равновесия для двухфазной трехкомпонентной системы.

2. Сформулировать и записать условие фазового равновесия в общем виде и применить его для трехкомпонентной жидкой системы.

3. Описать методику изучения растворимости в трехкомпонентных двухфазных системах.

4. Как построить диаграммы состояния (концентрационные треугольники), примененные в лабораторной работе?

Лабораторная работа № 7. Изучение равновесия «жидкость – пар» в бинарных системах

Цель работы: построение изобары бинарной двухфазной системы.

Реактивы: легколетучие органические жидкости (выбираются из табл. 2.6).

Теоретические сведения

Математическое описание фазового равновесия в системах пар – жидкость составляет основу расчета процессов перегонки и ректификации жидких летучих смесей для разделения их на компоненты с различной температурой кипения. В дальнейшем рассмотрены бинарные системы, один из компонентов которых (с более высокой температурой кипения) обозначен индексом «1», второй (с более низкой температурой кипения) – «2».

Равновесные составы жидкости и пара при температуре T описываются законом Рауля (уравнение (2.14), в случае неидеальных растворов – уравнением (2.13). Положительные отклонения от закона Рауля (рис. 2.9, *a*) проявляются в растворах, энергия взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества в которых меньше, чем энергия взаимодействия молекул одного и того же вещества, например, при диссоциации ассоцииро-

ванных комплексов, в системах этиловый спирт – вода, этиловый спирт – ацетальдегид, ацетон – метиловый спирт, этиловый спирт – диэтиловый эфир. Отрицательные отклонения от закона Рауля (рис. 2.9, б) наблюдаются при образовании соединений из компонентов, при гидратации и сольватации веществ, например, в системах вода – уксусная кислота, вода – муравьиная кислота, ацетон – хлороформ.

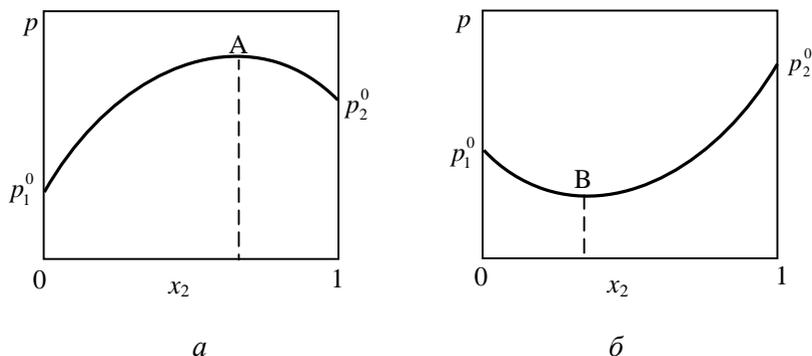


Рис. 2.9. Изотерма равновесия для систем с отклонениями от идеального раствора: а – положительным; б – отрицательным

В экстремальных точках давление насыщенного пара становится независимым от состава раствора, система ведет себя как однокомпонентная (давление насыщенного пара зависит только от температуры). Смеси, состав которых соответствует экстремумам, называются азеотропными (нераздельнокипящими). Состав паровой и жидкой фаз в азеотропных точках одинаков $x_i = y_i$.

В расчетной практике часто пользуются диаграммами, где на оси абсцисс отложены мольные доли компонента «2» в жидкой x_2 и паровой y_2 фазах. Вид такой диаграммы (изобары состояния) для идеальных систем показан на рис. 2.10. При постоянном давлении зависимость температуры кипения от состава жидкости называется кривой кипения (кривая 1), температуры конденсации от состава пара – кривой конденсации (кривая 2). Выше кривой конденсации лежит зона перегретого пара (температура его выше

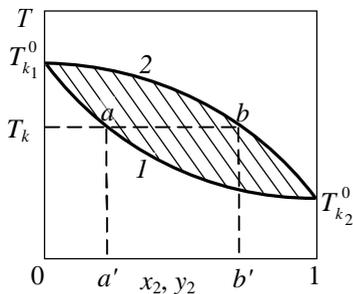


Рис. 2.10. Диаграмма состояния «температура кипения - состав»: 1 – кривая кипения; 2 – кривая конденсации

колетучего компонента в паровой фазе больше, чем в жидкой (первый закон Коновалова).

Изобары состояния систем с положительным и отрицательным отклонениями от идеальных растворов приведены на рис. 2.11. При этом необходимо подчеркнуть, что максимуму на кривой давление – состав соответствует минимум на кривой температура кипения (конденсации) – состав (рис. 2.11, а), минимуму на кривой давление – состав соответствует максимум на кривой температура кипения – состав (рис. 2.11, б). Точки А и В соответствуют азеотропным смесям.

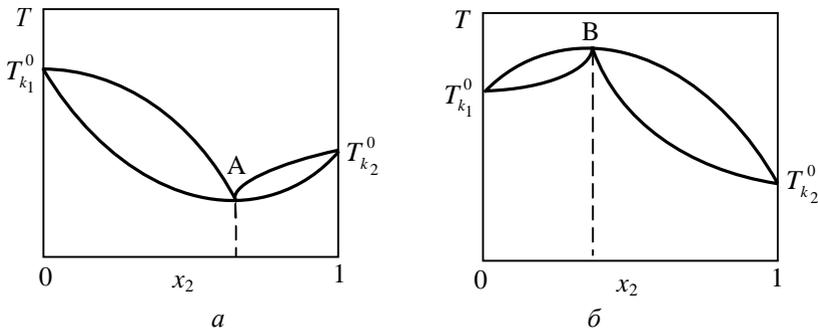


Рис. 2.11. Изобара равновесия «пар – жидкость» для системы с отклонениями от закона Рауля: а – положительным; б – отрицательным

температуры конденсации), ниже кривой кипения – зона жидкости, температура которой меньше температуры кипения.

Между указанными кривыми расположена область существования обеих фаз, температура которых при равновесии одинакова (изотерма $a - b$), точки «а» и «б» соответствуют равновесным составам жидкости (x_2) и пара (y_2), причем, как видно из рис. 2.10, концентрация легколетучего компонента в паровой фазе больше, чем в жидкой

Для построения изобары необходимо определить равновесные составы кипящей жидкости и насыщенного пара и соответствующие температуры кипения.

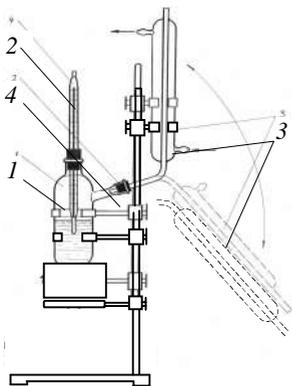


Рис. 2.12. Установка для определения температуры кипения: 1 – сосуд для кипячения; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – пробка

описание которого приведено в лабораторной работе № 4. Пробу парового конденсата отбирают с помощью трехходового крана 8 (рис. 2.6).

Экспериментальная установка (рис. 2.12) состоит из сосуда 1 для кипячения с термометром 2, обратного холодильника 3, внутренняя трубка которого соединена через пробку 4 с сосудом 1. Это соединение допускает поворот холодильника в положение, указанное пунктиром. При этом конденсат вытекает из трубки. Применение обратного холодильника и отбор лишь небольшого количества дистиллята позволяет избежать значительного изменения состава жидкости по сравнению с первоначальным.

Для определения температуры кипения можно использовать эбуллиометр Свентославского,

Порядок выполнения работы

1. В сухих конических колбах с пробками приготовить 9 растворов, смешивая компоненты "1" и "2", взятые по указанию преподавателя из табл. 2.6, по схеме, указанной в табл. 2.7. Объем каждого приготовленного раствора должен составлять 20 см^3 .

2. С помощью рефрактометра определить показатель преломления n_D чистых компонентов и каждого раствора, результаты записать в табл. 2.8.

3. Укрепить на штативе с помощью лапки сосуд для кипячения, налить в него исследуемый раствор, поместить в сосуд стеклянные капилляры или мелкие кусочки фарфоровых трубок и вставить в горлышко сосуда пробку с термометром так, чтобы

шарик термометра был погружен в жидкость. Затем соединить сосуд с холодильником, в рубашку которого подать воду для охлаждения, и включить электрообогреватель.

Таблица 2.6

Нормальные температуры кипения некоторых веществ

Компонент "1"		Компонент "2"	
Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Название	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	56,2	Бензол C_6H_6	80,1
Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,4	Тетрахлорметан CCl_4	76,8
Пропанол-1 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	97,2	Хлороформ CHCl_3	61,3
Этилацетат $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	77,2	Толуол C_7H_8	110,6
Буганол-1 $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	117,5		

Таблица 2.7

Соотношение изучаемых компонентов

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем $V_1, \text{см}^3$	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Объем $V_2, \text{см}^3$	18	16	14	12	10	8	6	4	2

Таблица 2.8

Номер пробы	Показатель преломления		Температура кипения, $^\circ\text{C}$			Концентрация одного из компонентов $w, \% \text{ об.}$	
	Жидкость	Пар	До отбора пробы	После отбора пробы	Средняя	Жидкость	Пар

4. После того, как температура нагреваемой жидкости перестанет заметно меняться, перевести холодильник в наклонное положение, и в сухую пробирку отобрать 5-8 капель конденсата. Пробирку плотно закрыть пробкой. Во избежание изменения состава, вызванного испарением, пробирку погрузить в холодную воду.

5. Вернуть холодильник в вертикальное положение и после двухминутного кипячения измерить температуру жидкости. Нагревание прекратить, снять сосуд после охлаждения, а содержи-

мое вылить в колбу для слива. Аналогичный опыт провести с остальными смесями и чистыми компонентами. Полученные результаты внести в табл. 2.8.

Обработка опытных данных

1. Считая, что показатели преломления растворов аддитивно зависят от n_D чистых компонентов, построить градуировочный график $n_D = f(w)$. Для построения графика использовать n_D чистых компонентов и проверить состав приготовленных жидких растворов.

2. С помощью градуировочного графика определить состав парового конденсата. Результаты внести в табл. 2.8.

2. Построить диаграмму состояния бинарной смеси, показанную на рис. 2.10 или рис. 2.11, в координатах «температура кипения - составы жидкой и паровой фаз».

3. Записать условие равновесия для двухфазной двухкомпонентной системы.

4. Рассчитать число степеней свободы в области совместного существования паровой и жидкой фаз.

Контрольные вопросы и задания

1. Записать условие равновесия в многофазной многокомпонентной системе (теорема Гиббса).
2. Сформулировать правило фаз Гиббса. Что такое фаза, компонент, число степеней свободы?
3. Сформулировать закон Рауля и объяснить отклонения от него.
4. Описать методы графического представления равновесия жидкость – пар (диаграммы $T - x, y$; $p - x, y$; $x - y$).
5. Сформулировать и записать правило рычага для определения составов жидкой и паровой фаз.
6. Сформулировать 1-й и 2-й законы Коновалова.
7. На чем основаны методы простой перегонки и ректификации?

Расчетно-практическая работа № 2.

Построение диаграммы состояния индивидуального вещества

Для индивидуального вещества X известны зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности в твердом и жидком состояниях (табл. 2.9).

1. Построить графическую зависимость $\ln p = f(1/T)$ и описать ее уравнением вида $\ln p = a/T + b$ по экспериментальным данным о равновесиях жидкость - пар и твердая фаза - пар.
2. Определить координаты тройной точки ($T_{\text{тр.т.}}$, $p_{\text{тр.т.}}$).
3. Рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки.
4. Оценить температуру кипения вещества при нормальном давлении ($T_{\text{н.т.к.}}$).
5. Определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки.
6. Вычислить $\frac{dT}{dp}$ для процесса плавления при температуре тройной точки.
7. Вычислить температуру плавления вещества при давлении p (У, табл. 2.10).
8. Определить число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температур и давлений, указав данные точки на графике:
 - а) $T_{\text{тр.т.}}$, $p_{\text{тр.т.}}$; б) $T_{\text{н.т.к.}}$, $p_{\text{н.т.к.}} = 1,01 \cdot 10^5$ Па, в) $T_{\text{н.т.к.}}$, $p_{\text{тр.т.}}$.

Таблица 2.9

Задание для выполнения РПР

X	Твердое состояние		Жидкое состояние		Молярная масса (M), г/моль, плотности ($\rho_{\text{тв}}$, $\rho_{\text{ж}}$), кг/м ³
	T, К	p, Па	T, К	p, Па	
1	2	3	4	5	6
1	268,2	401,2	269,2	505	M = 18 $\rho_{\text{тв}} = 918$ $\rho_{\text{ж}} = 1010$
	269,2	437,2	272,2	533,2	
	270,2	475,9	273,2	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	533,3	278,2	760	
			283,2	982	
		288,2	1600		

Продолжение табл. 2.9

1	2	3	4	5	6
2	248,0	7998	260,0	23327	$M = 27$
	254,4	13300	265,0	27190	$\rho_{TB} = 718$
	258,0	17995	270,0	31860	$\rho_{ж} = 709$
	259,0	19995	278,0	40290	
	260,0	23327	282,0	47990	
3	55	1333	60,0	12663	$M = 28$
	58	3999	64,0	17329	$\rho_{TB} = 1026$
	59,2	11997	66,0	22394	$\rho_{ж} = 808$
	63	14663	67,8	27993	
	64	17329	69,0	31992	
4	100	4132	105	17329	$M = 30$
	104	8531	112	29653	$\rho_{TB} = 1272$
	107	14663	114	34738	$\rho_{ж} = 1260$
	109	19995	115	38657	
	110,5	25367	116	46435	
5	112	29653	117	53053	
	229,2	133,3	273,2	4786	$M = 32$
	248,0	694,5	282,5	6665	$\rho_{TB} = 837$
	257,0	1333	298,2	12697	$\rho_{ж} = 825$
	267,2	2966	306,7	16396	
6	273,2	4786	312,5	18929	
			316,5	21328	
	173	7330	190	31192	$M = 34$
	178	11600	196	38657	$\rho_{TB} = 1010$
	183	16795	200	46655	$\rho_{ж} = 980$
7	184	19995	207	55986	
	190	31192	215	69476	
			221	77314	
	196	101325	212	592751	$M = 44$
	203	190491	220	648480	$\rho_{TB} = 1542$
8	213	402360	223	674824	$\rho_{ж} = 1510$
	220	648480	239	1005114	
			241	1065237	
			242	1131722	
	276,6	1413	277,2	1826	$M = 46$
278,2	1706	279,2	2082	$\rho_{TB} = 1240$	
279,2	1879	281,4	2372	$\rho_{ж} = 1290$	
280,2	2066	283,2	2626		
281,4	2372	285,2	2932		
		288,7	3279		

Окончание табл. 2.9

1	2	3	4	5	6
9	230	26260	236	63315	$M = 52$
	233	31458	246	78647	$\rho_{TB} = 3010$
	237	39990	248	83979	$\rho_{ж} = 2955$
	240	49997	249	86645	
	243	58518	252,5	96942	
	245	66650	253,5	100508	
	249	86645			
10	1758,2	22,66	1832	187	$M = 52,5$
	1788,2	63,98	1873,2	300	$\rho_{TB} = 6800$
	1810,2	99,97	1905	387	$\rho_{ж} = 6750$
	1835,2	115,99	1938	486	
	1873,2	300,00	1956	573	
			1991	800	
11	131	1333	137	6665	$M = 68$
	135	1999,5	141	7331,5	$\rho_{TB} = 1450$
	137	2666	145	8664,5	$\rho_{ж} = 1434$
	139,2	3999	146	9997,5	
	141,5	5332	149	12663	
	144,0	7998	151,4	15996	
	146	9997,5			
12	242,1	1333	293	26660	$M = 58$
	252,4	2666	303	37724	$\rho_{TB} = 822$
	263,8	5332	308	46188	$\rho_{ж} = 812$
	271,2	7998	311	51720	
	280,9	13330	313	56186	
	293,0	26660	316	63317	
13	183,2	333,3	201	4665,5	$M = 64$
	188,0	586,5	203,7	5305	$\rho_{TB} = 1600$
	196,2	1850	241	7198	$\rho_{ж} = 1560$
	199,2	3000	216	7998	
	203,7	5305	230,2	13328	
14	177,3	15996	180	26660	$M = 81$
	180	19995	185,5	32992	$\rho_{TB} = 1626$
	182	23994	188	37057	$\rho_{ж} = 1610$
	184	28659	191	43456	
	185,5	32992	194	51987	

Таблица 2.10

У	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0
Давление, $\rho \cdot 10^{-6}$, Па	15	80	50	90	30	45	75	95	35	50

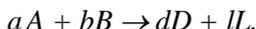
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Решение вопроса о способности веществ вступать в химическую реакцию является одним из важнейших как для физической химии, так создания новых технологических решений. Это позволяет предсказывать ход химического процесса, конечный результат и дает возможность управлять химическим процессом.

3.1. Изотерма химической реакции

Оценить возможность самопроизвольного протекания реакции и удаленность системы от состояния равновесия можно, исходя из общих термодинамических представлений. Для этого необходимо использовать изменение изохорно-изотермического $\Delta F_{V,T}$ или изобарно-изотермического $\Delta G_{p,T}$ потенциалов для превращения некоторого количества веществ в реакционной смеси данного состава при постоянных V, T или p, T соответственно.

Рассмотрим гомогенную реакцию, протекающую при постоянном давлении p и температуре T , вида



Предположим, что участвующие в ней вещества A, B, D и L находятся в таких количествах, что убыль a моль компонента A , b моль компонента B и образование продуктов не приводит к изменению состава и условий существования системы.

Изменение энергии Гиббса $\Delta_r G_{p,T}$ в реакции равно разности сумм энергий Гиббса продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta_r G_{p,T} = l\Delta \overline{G}_L + d\Delta \overline{G}_D - (a\Delta \overline{G}_A + b\Delta \overline{G}_B), \quad (3.1)$$

где $\Delta \overline{G} = \mu$ – мольные энергии Гиббса (химические потенциалы) соответствующих компонентов A, B, D и L .

Подставив выражения для химических потенциалов компонентов реального раствора (2.7) в уравнение (3.1) и проведя соответствующие преобразования, получим

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^o + RT \ln \left(\frac{a_L^l a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{нерав.}}, \quad (3.2)$$

где a – текущие (начальные) термодинамические активности участников реакции, возведенные в степени, соответствующие эквивалентам участников реакции (стехиометрическим коэффициентам реакции); $\Delta_r G_T^o$ – стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции, зависящий от природы участников реакции и температуры

$$\Delta_r G_T^o = (\mu_L^*(T))^l + (\mu_D^*(T))^d - [(\mu_A^*(T))^a + (\mu_B^*(T))^b].$$

Уравнение (3.2) называется *уравнением изотермы химической реакции, или изотермой Вант Гоффа*.

При постоянных давлении и температуре общим условием термодинамического равновесия является выражение $\Delta_r G_{p,T} = 0$. Тогда активности всех компонентов становятся равновесными, и из изотермы Вант Гоффа (3.2) следует, что

$$\left(\frac{a_L^l a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{рав.}} = \exp(-\Delta_r G_T^o / RT).$$

Так как правая часть зависит только от температуры и природы участников химической реакции, следовательно, и левая часть является константой при постоянной температуре. Она называется *термодинамической константой равновесия химической реакции*:

$$K_a = \frac{a_L^l a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (3.3)$$

Для любой химической реакции отношение произведения равновесных активностей продуктов реакции к произведению равновесных активностей исходных веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной, зависящей только от температуры. Термодинамическая константа равновесия является безразмерной величиной.

Уравнение, связывающее стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции с константой равновесия называется *уравнением изотермы химической реакции в стандартных условиях* и имеет вид

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_a. \quad (3.4)$$

Таким образом, изотерма Вант Гоффа, связывающая стандартные термодинамические характеристики и исходные количества реагирующих веществ, по которой можно вычислять изменение термодинамического потенциала химической реакции, можно записать в виде

$$\Delta G_{p,T} = RT \left[\ln \left(\frac{a_L^l a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right)_{\text{нерав.}} - \ln K_a \right], \quad (3.5)$$

где K_a определяется по уравнению (3.3).

Для оценки возможности протекания химической реакции используется величина химического сродства, то есть мера способности веществ взаимодействовать друг с другом.

Мерой *химического сродства* является максимальная полезная работа, то есть работа обратимого химического процесса. Согласно теории термодинамических потенциалов в изохорно-изотермических процессах

$$(A_{\max})_{V,T} = -\Delta F_{V,T};$$

в изобарно-изотермических процессах

$$(A_{\max})_{p,T} = -\Delta G_{p,T}.$$

В этих условиях полезная работа становится функцией состояния, то есть не зависит от пути протекания процесса; максимальная полезная работа определяется убылью термодинамических потенциалов; химическое сродство связано с константой термодинамического равновесия.

Выражение (3.5) используется для оценки величины химического сродства реакции в изобарно-изотермических условиях. Если известна константа равновесия химической реакции, легко

оценить знак выражения, стоящего в квадратных скобках данного уравнения:

– если первый член этого выражения меньше второго, реакция будет идти самопроизвольно слева направо, так как для этого процесса $\Delta G_{p,T} < 0$;

– если первый член выражения больше второго, то $\Delta G_{p,T} > 0$ и самопроизвольно будет протекать обратная реакция;

– если же окажется, что сумма, стоящая в квадратных скобках, равна нулю, то реакция находится в состоянии термодинамического равновесия ($\Delta G_{p,T} = 0$).

Величина химического сродства зависит от природы химической системы, константы равновесия, температуры и текущих активностей.

Для того чтобы иметь возможность сравнивать сродство в различных реакциях, используется величина стандартного химического сродства. Стандартным химическим сродством считается химическое сродство при текущих активностях всех участников реакции, равных 1.

Величина стандартного химического сродства может быть рассчитана по выражению (3.4) и использована для сравнения реакционной способности различных веществ. Из уравнения (3.4) следует, что, если $\Delta G_T^0 > 0$ или ($\Delta F_T^0 > 0$), то есть $K_a < 1$, это значит, что данная реакция не идет самопроизвольно в стандартных условиях. Если ΔG_T^0 (ΔF_T^0) при данной температуре имеет отрицательное значение, то есть $K_a > 1$, то реакция осуществима в стандартных условиях.

Если химическая реакция проводится в таких условиях, что систему можно считать идеальным раствором, например, в разбавленных растворах, то выражение для химического потенциала компонента системы можно записать так:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln c_i$$

где c_i – молярная концентрация i -го компонента раствора.

Тогда для реакции, протекающей в растворе, уравнение изотермы химической реакции, выраженной через молярные концентрации компонентов, имеет вид:

$$\Delta_r F_{V,T} = \Delta_r F_T^0 + RT \ln \left(\frac{c_L^l c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right)_{\text{нерав.}} \quad (3.6)$$

В равновесии $\Delta_r F_{V,T} = 0$ и тогда:

$$\Delta_r F_T^0 = -RT \ln K_c, \quad (3.7)$$

где K_c – константа равновесия химической реакции, выраженная через молярные концентрации компонентов, $[c] = \text{моль/м}^3$;

$$K_c = \left(\frac{c_L^l c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right)_{\text{равн}} \quad (3.8)$$

С учетом (3.7) изотерма химической реакции (3.6) принимает вид

$$\Delta_r F_{V,T} = RT \left[\ln \left(\frac{c_L^l c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right)_{\text{нерав.}} - \ln K_c \right]. \quad (3.9)$$

Если химическая реакция протекает в идеальной газовой системе и выражение для химического потенциала соответствует (2.4), то уравнение изотермы химической реакции примет вид

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \left(\frac{p_L^l p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{\text{нерав.}} \quad (3.10)$$

В равновесии $\Delta_r G_{p,T} = 0$ и тогда

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (3.11)$$

где K_p – константа равновесия химической реакции, выраженная через парциальные давления компонентов, $[p] = \text{Па}$;

$$K_p = \left(\frac{p_L^l p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)_{\text{рав.}} \quad (3.12)$$

Уравнение (3.10) с учетом выражений (3.11) - (3.12) преобразуется к виду:

$$\Delta G_{p,T} = RT \left[\ln \left(\frac{P_L^l P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right)_{\text{нерав.}} - \ln K_p \right]. \quad (3.13)$$

Поскольку $-\Delta G_{p,T} = (A'_{\max})_{p,T}$ и $-\Delta F_{v,T} = (A'_{\max})_{v,T}$, уравнения изотерм химической реакции (3.9) и (3.13) позволяют из результатов изучения химического равновесия рассчитать максимальную полезную работу, которую можно получить при различных составах реакционной смеси и определить химическое сродство реакций.

Кроме того, константу равновесия химической реакции можно выразить через равновесные мольные доли x_i участников реакции. Поскольку $p_i = x_i p$, для рассматриваемой реакции можно записать

$$K_x = \left(\frac{x_L^l x_D^d}{x_A^a x_B^b} \right).$$

Последняя константа химического равновесия в отличие от K_p и K_c зависит от общего давления в реакционной системе.

Константы K_p , K_c и K_x связаны друг с другом соотношением

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}, \quad (3.14)$$

где $\Delta n = (l + d) - (a + b)$ – разница между количеством моль газообразных продуктов реакции и исходных веществ; T – температура, К; p – давление в реакционной смеси, Па.

Изменение термодинамических потенциалов и константы равновесия химической реакции до конца не решают инженерно-технологической задачи, так как для каждой конкретной реакции необходимо еще определить теоретический (максимально возможный) выход продуктов реакции. Под *выходом продуктов реакции* понимают равновесные концентрации образующихся в результате реакции веществ.

Выход продуктов реакции определяют, решая уравнение закона действия масс относительно равновесной концентрации одного из продуктов реакции. Чаще всего функциональная зависимость константы химического равновесия от равновесной кон-

центрации продукта реакции выражается уравнением второго, третьего и более высоких порядков, которые решаются с помощью численных методов.

3.2. Влияние температуры и давления на химическое равновесие

Для нахождения зависимости константы равновесия от температуры проводят дифференцирование уравнения изотермы реакции (3.5) по температуре, учитывая, что неравновесные активности заданы и от температуры не зависят,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = R \ln \frac{a_L^l a_D^d}{a_A^a a_B^b} - R \ln K_a - RT \left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial T}\right)_p.$$

Подставляя последнее выражение и (3.5) в уравнение Гиббса-Гельмгольца (1.17) для максимальной работы и учитывая, что K_p не зависит от давления и частный дифференциал может быть заменен на полный, получаем

$$\left(\frac{d \ln K_a}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2}, \quad (3.15)$$

где $\Delta_r H$ –энтальпия (тепловой эффект) химической реакции при постоянном давлении.

Выражение (3.15) называется *уравнением изобары химической реакции* или *уравнением изобары Вант Гоффа*.

Аналогичное уравнение получается и для температурной зависимости K_c при использовании в качестве исходного выражения (3.9)

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_V = \frac{\Delta_r U}{RT^2}, \quad (3.16)$$

где $\Delta_r U$ – изменение внутренней энергии (тепловой эффект) химической реакции при постоянном объеме.

Данное выражение называется *уравнением изохоры химической реакции* или *уравнением изохоры Вант Гоффа*.

Из уравнений (3.15) и (3.16) следует, что характер зависимости константы равновесия от температуры определяется знаком теплового эффекта процесса. Если реакция экзотермическая, протекающая с выделением теплоты ($\Delta_r H < 0$, $\Delta_r U < 0$), то $\left(\frac{d \ln K}{dT}\right) < 0$. Это означает, что повышение температуры приводит к уменьшению константы равновесия, а следовательно, к снижению содержания продуктов реакции в равновесной реакционной смеси, уменьшению степени превращения в реакции. Для эндотермической реакции, идущей с поглощением теплоты ($\Delta_r H > 0$, $\Delta_r U > 0$), в соответствии с уравнениями (3.15) и (3.16) $\left(\frac{d \ln K}{dT}\right) > 0$. Это означает, что повышение температуры приводит к увеличению значения константы и, следовательно, к смещению реакции вправо и увеличению степени превращения.

В общем случае повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а уравнения изохоры и изобары являются теоретическим обоснованием принципа Ле Шателье - Гиббса о влиянии температуры на химическое равновесие.

Для установления влияния давления на реакции, протекающие с участием газообразных веществ, воспользуемся константой равновесия, выраженной через равновесные мольные доли, $K_x = f(T, p)$. Прологарифмируем выражение (3.14), записанное в виде $K_x = K_p p^{-\Delta n}$, и полученное выражение с учетом того, что K_p не зависит от давления, дифференцируем по давлению при постоянной температуре и получим

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\Delta n}{p}\right). \quad (3.17)$$

Считая газы, участвующие в реакции, идеальными, можно из уравнения Менделеева - Клапейрона выразить изменение количества моль газообразных веществ в реакции $\Delta n = \frac{\Delta V p}{RT}$ и подставить в уравнение (3.17), тогда

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\Delta V}{RT} \right). \quad (3.18)$$

Уравнения (3.17) и (3.18) описывают влияние давления на химическое равновесие в идеальной газовой реакции и называются уравнением Планка. Проведем анализ данных уравнений:

1) если реакция протекает с увеличением объема (количества вещества), то при повышении давления K_x уменьшается. Это означает, что для реакций типа $A + B = 3C$ с ростом давления равновесие смещается в сторону исходных веществ;

2) если реакция протекает с уменьшением объема (количества вещества), то при повышении давления K_x увеличивается. Это означает, что для реакций типа $A + 2B = C$ с ростом давления равновесие смещается в сторону продуктов реакции;

3) если реакция протекает без изменения объема (количества вещества), то при повышении давления K_x не влияет на равновесие. Это означает, что для реакций типа $A + B = 2C$ с ростом давления равновесие не изменяется.

Влияние внешнего давления на химическое равновесие в жидких растворах незначительно, так как их объемы изменяются не значительно при различных давлениях.

Лабораторная работа № 8. **Исследование химического равновесия** **реакции этерификации**

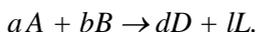
Цель работы: определение концентрационной константы равновесия реакции этерификации по равновесным концентрациям участников реакции (прямым методом).

Реактивы: растворы уксусной кислоты с концентрациями 4 и 2 моль/дм³, раствор соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³, этиловый спирт, этиловый эфир уксусной кислоты, дистиллированная вода.

Теоретические сведения

Методы определения констант равновесия условно можно разделить на две группы: прямые (аналитические) и косвенные (термодинамические).

Аналитические методы экспериментального изучения химического равновесия сводятся к определению равновесного состава смеси, состоящей из исходных веществ и продуктов реакции, при постоянных внешних условиях. Если известны начальные концентрации реагирующих веществ, то после достижения равновесия достаточно определить равновесную концентрацию одного участника реакции. Остальные рассчитываются с помощью уравнения химической реакции, вида



Для этой реакции константа равновесия химической реакции K_c , выраженная через молярные концентрации компонентов, $[c] = \text{моль/м}^3$:

$$K_c = \left(\frac{c_L^l c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right)_{\text{рав.}}$$

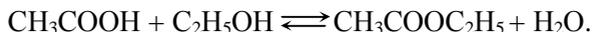
Необходимо учитывать, что химические методы определения состава реакционной смеси можно применять лишь в тех случаях, когда отбор проб не приводит к смещению равновесия.

В основе косвенных методов лежит уравнение:

$$A_p^0 = -\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p,$$

позволяющие по экспериментально установленному значению максимальной полезной работы (A_p^0) или рассчитанному изменению термодинамического потенциала (ΔG_T^0) в изобарных условиях определить константу равновесия. Данные методы могут быть применены для оценки константы равновесия в любой химической системе, но по точности определения они уступают прямым методам.

В работе изучается равновесие реакции этерификации:



Энтальпия данной реакции при температуре 298 К, рассчитанная согласно следствию из закона Гесса, равно:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = -479,03 + (-285,83) - (-276,98 - 434,84) = -53,84 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект реакции этилацетата не высокий, поэтому константа равновесия этой реакции незначительно зависит от температуры. Поэтому для ускорения достижения равновесия реакцию проводят при температуре 70-80 °С и в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Равновесие изучается в условиях достижения его как в ходе прямой, так и в ходе обратной реакции. За изменением состава реакционной смеси следят по изменению суммарной концентрации кислот.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 4 сухие конические колбы вместимостью 50 см³ и пронумеровать их.

В первую колбу налить 15 см³ раствора уксусной кислоты с концентрацией 4 моль/дм³, 5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³ и 5 см³ этилового спирта.

Во вторую колбу налить 15 см³ раствора уксусной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³, 5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³ и 5 см³ этилового спирта.

В третью колбу налить 15 см³ дистиллированной воды, 5 см³ этилового эфира уксусной кислоты и 5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³.

В четвертую колбу налить 12 см³ дистиллированной воды, 3 см³ этилового эфира уксусной кислоты и 5 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,5 моль/дм³.

2. Каждую колбу соединить с холодильником, поместить в водяной термостат, установленный на температуру 70-80 °С (время погружения каждой колбы в термостат отметить отдельно). Провести нагревание каждой колбы в течение 2 ч.

3. Определить концентрацию соляной и уксусной кислот, использованных для составления реакционных смесей. Для этого в две колбы налить приблизительно по 50 см³ дистиллированной воды, прилить в одну из них 1 см³ уксусной кислоты, а во вторую – 5 см³ соляной кислоты и оттитровать их раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,5 моль/дм³ в присутствии раствора фенолфталеина.

4. Через 2 ч отобрать пробы последовательно из каждой реакционной колбы. Для этого колбу вынуть из термостата, не отсоединяя от холодильника, и поместить в охлаждающую смесь (воду со льдом и солью) во избежание изменения состава смеси за счет испарения. Приготовить колбу для титрования, налив в неё приблизительно 50 см³ дистиллированной воды. После охлаждения отобрать пипеткой и перенести в колбу для титрования 1 см³ пробы. Затем вновь присоединить к реакционной колбе холодильник и поместить ее в термостат. В отобранной пробе определить суммарную концентрацию кислот титрованием раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³ в присутствии фенолфталеина.

5. Концентрацию кислоты в реакционной смеси определять через каждые 30 мин до установления равновесия реакции. Равновесие считается достигнутым, когда результаты титрования двух проб совпадут на уровне ошибки определения. Опыт с данной реакционной смесью можно считать законченным.

Обработка опытных данных

Справочные данные, необходимые для проведения расчета, приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характеристики компонентов реакционных смесей

Реактивы	Концентрация c , моль/дм ³	Плотность ρ , кг/м ³	Массовая доля вещества α
Раствор уксусной кислоты	4	1031	0,24
	2	1015	0,12
Раствор соляной кислоты	0,5	1007	0,024
Спирт этиловый	–	786,3	0,944
Этиловый эфир уксусной кислоты	–	901	1

Расчет константы равновесия
по результатам опытов в колбах № 1 и 2

1. Рассчитать исходные концентрации в реакционной смеси каждой колбы:

- уксусной кислоты $c_{\text{ук}} = c V_{\text{ук}}/V$,
- этилового спирта $c_{\text{сп}} = V_{\text{сп}} \rho_{\text{сп}} \alpha_{\text{сп}}/M_{\text{сп}} V$,
- воды

$$c_{\text{в}} = \frac{[V_{\text{ук}} \rho_{\text{ук}} (1 - \alpha_{\text{ук}}) + V_{\text{сп}} \rho_{\text{сп}} (1 - \alpha_{\text{сп}}) + V_{\text{ск}} \rho_{\text{ск}} (1 - \alpha_{\text{ск}})]}{M_{\text{в}} V},$$

поскольку концентрация соляной кислоты невысока, можно принять $V_{\text{ск}} \rho_{\text{ск}} (1 - \alpha_{\text{ск}}) \approx V_{\text{ск}} \rho_{\text{ск}}$.

2. Рассчитать равновесные концентрации в реакционной смеси каждой колбы:

- уксусной кислоты $\overline{c}_{\text{ук}} = c_2 - \frac{c_1 V_{\text{ск}}}{V}$,
- концентрация этилацетата равна уменьшению концентрации уксусной кислоты в реакции $\overline{c}_{\text{эт}} = \overline{c}_{\text{ук}} - c_{\text{ук}}$,
- этилового спирта $\overline{c}_{\text{сп}} \approx c_{\text{сп}} - \overline{c}_{\text{эт}}$,
- воды $\overline{c}_{\text{в}} = c_{\text{в}} - \overline{c}_{\text{эт}}$.

3. По данным, полученным для каждой колбы, определить концентрационную константу равновесия прямой реакции:

$$K_c = \frac{\overline{c}_{\text{эт}} \cdot \overline{c}_{\text{в}}}{c_{\text{сп}} \cdot c_{\text{ук}}}.$$

Полученные результаты записать в табл. 3.2.

Расчет константы равновесия
по результатам опытов в колбах № 3 и 4

1. Рассчитать исходные концентрации в реакционной смеси каждой колбы:

- этилацетата $c_{\text{эт}} = V_{\text{эт}} \rho_{\text{эт}} \alpha_{\text{эт}}/M_{\text{эт}} V$,

– ВОДЫ

$$c_B = \frac{[V_B + V_{СК}(1 - \alpha_{СК})]}{M_B V} \approx \frac{V_B + V_{СК}}{M_B V}$$

2. Рассчитать равновесные концентрации в реакционной смеси каждой колбы:

– уксусной кислоты $\overline{c_{ук}} = c_2 - \frac{c_1 V_{СК}}{V}$,

– этилового спирта $\overline{c_{сп}} \approx \overline{c_{ук}}$,

– этилацетата $\overline{c_{эт}} \approx c_{эт} - \overline{c_{ук}}$,

– ВОДЫ $\overline{c_B} = c_B - \overline{c_{ук}}$.

3. Концентрационную константу равновесия прямой реакции определить по формуле:

$$K_c = \frac{\overline{c_{эт}} \cdot \overline{c_B}}{\overline{c_{сп}} \cdot \overline{c_{ук}}}$$

по данным, полученным для каждой колбы.

Полученные результаты внести в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Номер колбы	c_2 , моль/дм ³	$\overline{c_{ук}}$, моль/дм ³	$\overline{c_{сп}}$, моль/дм ³	$\overline{c_{эт}}$, моль/дм ³	$\overline{c_B}$, моль/дм ³	K_c	K_c средняя

Условные обозначения в формулах для расчета:

$V_{сп}$, $V_{ук}$, $V_{эт}$, V_B , $V_{СК}$ – объемы соответственно этилового спирта, уксусной кислоты, этилового эфира уксусной кислоты, воды и соляной кислоты, взятые для составления смеси, дм³;

$\rho_{сп}$, $\rho_{ук}$, $\rho_{эт}$, $\rho_{СК}$ – плотности соответственно этилового спирта, уксусной кислоты, этилового эфира уксусной кислоты и соляной кислоты, кг/м³;

$c_{сп}$, $c_{ук}$, $c_{эт}$, c_B – концентрации соответственно этилового спирта, уксусной кислоты, этилового эфира уксусной кислоты и воды в исходной реакционной смеси, моль/дм³;

$c_{\text{сп}}, c_{\text{ук}}, c_{\text{эт}}, c_{\text{в}}$ – концентрации соответственно этилового спирта, уксусной кислоты, этилового эфира уксусной кислоты и воды в равновесной реакционной смеси, моль/дм³;

$M_{\text{сп}}, M_{\text{в}}, M_{\text{эт}}$ – молярные массы соответственно спирта этилового, воды, этилового эфира уксусной кислоты, кг/моль;

c – концентрация уксусной кислоты до реакции, моль/дм³;

c_1 – концентрация соляной кислоты до реакции, моль/дм³;

c_2 – суммарная концентрация соляной и уксусной кислот в равновесной смеси, моль/дм³;

V – суммарный объем реакционной смеси, дм³.

На основании экспериментальных данных рассчитать для исследуемой реакции этерификации среднее значение констанционной константы равновесия.

Контрольные вопросы и задания

1. Запишите уравнение изотермы химической реакции. Как его применить для оценки направления самопроизвольного протекания реакции?
2. Как повлияет температура на константу равновесия реакции при постоянном давлении или при постоянном объеме?
3. Дайте характеристику методам определения констант химического равновесия.
4. Опишите методику определения константы равновесия прямым методом, примененным в работе.

Расчетно-практическая работа № 3.

Расчет теоретического выхода продуктов в равновесных химических реакциях

Рассчитать при заданной температуре константу равновесия химической реакции и теоретический выход продукта реакции на примере реакций, протекающих в газовой фазе.

1. Для реакции, протекающей в газовой фазе при стандартных условиях и температуре T (табл. 3.3) рассчитать изобарно-изотермический потенциал реакции $\Delta_r G^0$ по уравнению Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c').$$

1.1. Выписать из справочника:

– данные по $\Delta_r H_{298}^0$, S_{298}^0 , эмпирические коэффициенты зависимости теплоемкости от температуры a , b , c , c' для индивидуальных веществ;

– значения M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} для указанной температуры.

1.2. Рассчитать изменение энтальпии ($\Delta_r H_{298}^0$), энтропии ($\Delta_r S_{298}^0$) и значения Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ реакции, используя свойства функций состояния.

1.3. Рассчитать $\Delta_r G^0$ при указанной температуре.

1.4. Рассчитать значение K_p при указанной температуре по уравнению

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right).$$

2. Для заданной реакции рассчитать выход целевого продукта в предположении стехиометрического состава системы в исходном состоянии и давлении $p = 2 \cdot 10^5$ Па.

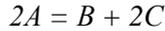
Пример расчета выхода продукта реакции

Для реакции $2A = B + 2C$, протекающей в газовой фазе при $T = 1000$ К и $p = 10^5$ Па, определить выход продуктов B и C при условии, что константа равновесия известна и равна $K_p = 1,65 \cdot 10^5$. Продукты считать идеальными газами.

2.1. Определить количества веществ A , B , и C до реакции и при равновесии, используя стехиометрические коэффициенты. Количество вещества A до реакции принять равным его стехиометрическому количеству, то есть 2 моль, количество веществ B и C – нулю. По истечении определенного промежутка времени от начала реакции в системе (реакционной смеси) устанавливается равновесие, при этом продукты реакции B и C образовались за счет убыли исходного вещества A .

К моменту достижения равновесия образовалось n моль вещества B , тогда в соответствии со стехиометрией реакции к моменту равновесия образовалось $2n$ моль вещества C и при этом

израсходовалось $2n$ моль вещества A . Таким образом, реакционная смесь в момент равновесия будет содержать $(2 - 2n)$ моль вещества A , $2n$ моль вещества C и n моль вещества B . Сокращенно можно записать:



исходное кол-во веществ: 2 0 0

кол-во веществ в равновесии: $(2 - 2n)$ n $2n$.

2.2. Определить общее количество моль равновесной газовой смеси

$$\Sigma n_i = (2 - 2n) + n + 2n = 2 + n.$$

2.3. Определить мольную долю каждого компонента по соотношению

$$x_i = n_i / \Sigma n_i.$$

Мольные доли веществ A , B и C равны соответственно:

$$x_A = (2 - 2n) / (2 + n);$$

$$x_B = n / (2 + n);$$

$$x_C = 2n / (2 + n).$$

2.4. Выразить константу равновесия K_x , через мольные доли x_A , x_B , x_C веществ A , B и C соответственно

$$K_x = \frac{x_B x_C^2}{x_A^2},$$

$$K_x = \frac{n^3}{(2 + n)(1 - n)^2}.$$

2.5. Выразить константу равновесия K_p через парциальные давления компонентов p_i . По закону Дальтона парциальное давление компонента в идеальной газовой смеси определяется по уравнению

$$p_i = x_i p,$$

где p – общее давление газовой смеси, Па. Константы химического равновесия K_x и K_p связаны между собой соотношением (3.14).

В рассматриваемом примере $\Delta n = 1 + 2 - 2 = 1$, а $K_p = K_p p$.

Тогда выражение для константы равновесия запишется

$$K_p = \frac{n^3 p}{(1-n)^2(2+n)}.$$

Решив уравнение последнее уравнение относительно n при известных K_p и p любым известным методом (например, методом простой итерации или методом Ньютона), достигают поставленной задачи.

Таблица 3.3

Задание для выполнения РПР

X	Реакция	Целевой продукт	У	Температура (Т), К
1	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{H}_2 + \text{CO}$	CH_3COCH_3	1	1300
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH}$	HCOOH	2	400
3	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}$	HCOOH	3	500
4	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	CH_3OH	4	600
5	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$	CH_3COCH_3	5	700
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6	800
7	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	C_2H_4	7	900
8	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CH_4	8	1000
9	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	CO	9	1100
10	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	CH_3OH	10	1200
11	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	CO	11	800
12	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	Cl_2	12	750
13	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + \text{O}_2$	NH_3	13	1000
14	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	NH_3	14	450
15	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15	500
16	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	CO	16	550
17	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$	CH_3OH	17	700
18	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CH_4	18	600
19	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	CO	19	900
20	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	C_2H_4	20	400

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – раздел физической химии, изучающий взаимосвязь химических процессов и электрических явлений. В разделе рассматриваются свойства растворов электролитов и процессы, протекающие в гальванических элементах.

4.1. Свойства растворов электролитов

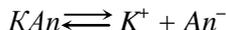
Электролиты – это химические вещества, которые в растворе диссоциируют на ионы и сообщают растворам способность проводить электрический ток.

Если молекулы электролита полностью диссоциируют и каждая распадается на ν ионов, то число ионов будет равно νN , где N – число молекул электролита. Если же распадается часть молекул электролита и степень диссоциации α находится в интервале $0 < \alpha < 1$, то число частиц в растворе будет больше, чем N в i раз, где i – изотонический коэффициент (коэффициент Вант Гоффа):

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

Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты в растворе диссоциируют на ионы полностью ($\alpha \cong 1$), например, растворы неорганических соединений (NaOH, HCl, NaCl и др.). Слабые электролиты диссоциируют в растворе на ионы частично ($0 < \alpha < 1$). К ним относятся органические кислоты, основания и некоторые неорганические соединения.

Процесс диссоциации имеет динамический характер и подчиняется закону действующих масс. Например, для бинарного электролита реакция диссоциации



характеризуется константой равновесия (диссоциации)

$$K_{\theta} = \frac{a_{K^+} a_{An^-}}{a_{KAn}},$$

где a_{K^+} , a_{An^-} – активности катиона и аниона соответственно;

a_{KAn} – активность недиссоциированных молекул.

В момент равновесия количества ионов и первоначальных молекул выражаются через степень диссоциации. Тогда

$$\begin{aligned}a_{K^+} &= a_{An^-} = \alpha c \gamma_{\pm}, \\ a_{KAn} &= c(1 - \alpha) \gamma_n,\end{aligned}$$

где c – концентрация электролита; γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности электролита; γ_n – коэффициент активности недиссоциированных молекул, $\gamma_n = 1$.

Константа равновесия диссоциации K_d этой реакции запишется в виде

$$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2. \quad (4.1)$$

Для разбавленных растворов слабого электролита $\gamma_{\pm} = 1$ и уравнение (4.1) примет вид

$$K_d = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}. \quad (4.2)$$

Уравнения (4.1) и (4.2) называют *законом разведения Оствальда*. Очевидно, что чем больше K_d , тем выше степень диссоциации при данной концентрации.

В растворах электролитов наблюдаются отклонения от идеальности, большие, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Объясняется это электростатическим взаимодействием между ионами: притяжением ионов с зарядами разных знаков и отталкиванием ионов с зарядами одного знака. В растворах слабых электролитов силы электростатического взаимодействия между ионами меньше по сравнению с сильными электролитами, что связано с частичной диссоциацией слабых электролитов. В растворах сильных электролитов электростатическое взаимодействие велико и их рассматривают как неидеальные растворы. Для описания свойств сильных электролитов используют метод активностей.

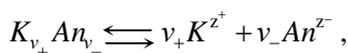
Использование активности вместо концентрации в термодинамических уравнениях позволяет применять последние к растворам электролитов. Связь активности с концентрацией описывается выражением

$$a = \gamma m,$$

где γ – коэффициент активности; m – моляльная концентрация электролита.

В сильноразбавленных растворах, когда межмолекулярное взаимодействие становится весьма малым, активность раствора приближается к его концентрации, а величина коэффициента активности – к единице ($\gamma = 1$; $a = m$)

Для сильного электролита $K_{v_+} An_{v_-}$, который полностью диссоциирует на ионы



термодинамическая активность выражается через активности отдельных ионов

$$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-}, \quad (4.3)$$

где a_2 , a_+ , a_- – термодинамические активности электролита, катиона и аниона соответственно; v_+ , v_- – количество катионов и анионов соответственно.

Методов определения активностей отдельных ионов нет, поэтому вводится понятие *средней активности ионов* a_{\pm} , как среднее геометрическое из активностей катиона и аниона электролита

$$a_{\pm} = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v}, \quad (4.4)$$

где $v = v_+ + v_-$.

Активность катиона и аниона выражают соотношениями

$$a_+ = \gamma_+ m_+, \quad (4.5)$$

$$a_- = \gamma_- m_-, \quad (4.6)$$

где γ_+ , γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона соответственно; m_+ , m_- – моляльные концентрации катиона и аниона соответственно.

Если выражения (4.5), (4.6) подставить в уравнение (4.4), то выражение для средней активности электролита примет вид

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \quad (4.7)$$

где γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности; m_{\pm} – средняя моляльная концентрация ионов электролита.

Средний ионный коэффициент активности электролита γ_{\pm} представляет собой среднее геометрическое из коэффициентов активности катиона и аниона, а средняя моляльная концентрация ионов m_{\pm} – среднее геометрическое из моляльностей катиона и аниона:

$$\begin{aligned} \gamma_{\pm} &= (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v}, \\ m_{\pm} &= (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v}. \end{aligned}$$

Моляльную концентрацию отдельных ионов нельзя определить, поэтому ее выражают через моляльную концентрацию электролита

$$m_+ = v_+ m; \quad m_- = v_- m,$$

тогда

$$m_{\pm} = m v_{\pm}, \quad (4.8)$$

где $v_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v}$.

С учетом выражения (4.8) выражение (4.7) запишется

$$a_{\pm} = v_{\pm} \gamma_{\pm} m. \quad (4.9)$$

Подставив выражения (4.4), (4.8) в (4.3), получают

$$a_2 = a_{\pm}^v = (v_{\pm} \gamma_{\pm} m)^v. \quad (4.10)$$

Выражение (4.10) позволяет определять термодинамическую активность электролитов.

Для определения активности компонентов нужно знать стандартное состояние раствора. В качестве стандартного состояния для растворителя в растворе электролита выбирают чистый растворитель:

$$a_1 = 1, \quad \gamma_1 = 1, \quad m_1 = 1.$$

За стандартное состояние для сильного электролита в растворе выбирают гипотетический раствор со средней концентрацией ионов электролита, равной единице, и со свойствами предельно разбавленного раствора:

$$m_{\pm} = 1; a_{\pm} = m_{\pm} = 1; \lim|\gamma_{\pm}| \rightarrow 1.$$

Коэффициент активности ионов зависит от зарядов и концентраций всех ионов в этом растворе. Для количественной характеристики влияния этих факторов используют ионную силу раствора (I). *Ионной силой* называют полусумму произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда z :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2.$$

Например, для электролита типа $K_{v_+} A n_{v_-}$ с концентрацией m :

$$I = \frac{1}{2} (v_+ m z_+^2 + v_- m z_-^2).$$

В частности, для одно-одновалентного электролита ионная сила равна концентрации ($I = m$), для одно-двухвалентного или двух-одновалентного электролита $I = 3m$.

Согласно эмпирическому правилу ионной силы, в разбавленных растворах γ_{\pm} зависит только от ионной силы раствора и не зависит от природы других ионов, находящихся в растворе.

Электростатическая теория разбавленных растворов сильных электролитов, развитая *Дебаем и Хюккелем* (1923), позволила теоретически обосновать правило ионной силы и вычислить средний коэффициент активности электролита γ_{\pm} и отдельного иона γ_+ , γ_- .

В основу теории положены следующие допущения.

1. Ионы рассматривались в виде материальных точек; такое упрощение возможно только в разбавленных растворах, когда можно пренебречь собственным объемом ионов.
2. Учитывалось только кулоновское ионное взаимодействие и игнорировались все другие виды взаимодействий.
3. Не учитывалось изменение диэлектрической проницаемости раствора и чистого растворителя.

4. Электростатическое взаимодействие рассматривалось как взаимодействие между ионом и его ионной атмосферой, плотность заряда которой непрерывно уменьшалась по мере удаления от центрального иона.

Математическое выражение этой теории для бинарного z_+, z_- зарядного электролита

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I},$$

где $A = 1,825 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$; ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя. В разбавленном водном растворе при $T = 298$ К $\epsilon = 78,3$, $A = 0,509$.

Если учесть размер центрального иона, то получается более точное уравнение

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}},$$

где a – средний эффективный диаметр ионов (находится экспериментально); B – теоретический коэффициент, для водных растворов при $T = 298$ К $B = 0,33 \cdot 10^8$.

4.2. Электрическая проводимость растворов электролитов

Электрическая проводимость растворов электролитов зависит от природы электролита и растворителя, концентрации, температуры и некоторых других факторов. Различают удельную и молярную электрическую проводимости.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита κ – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии одного метра друг от друга. Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (4.11)$$

Удельное сопротивление определяется по уравнению

$$\rho = \frac{RS}{l}, \quad (4.12)$$

где R – сопротивление проводника, Ом; l – длина проводника, м; S – поперечное сечение проводника, м².

Из уравнений (4.11) и (4.12) следует, что

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{S},$$

где $\frac{1}{R} = L$ – проводимость проводника, См = Ом⁻¹.

Единицы измерения удельной электрической проводимости

$$[\kappa] = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Молярная электрическая проводимость λ равна электрической проводимости объема раствора с молярной концентрацией электролита равной 1 моль/м³ и находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии одного метра друг от друга. Для слабых электролитов изменение молярной электрической проводимости от концентрации раствора связано в основном со степенью диссоциации, а для сильных электролитов – с межмолекулярным взаимодействием.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением

$$\lambda = \kappa/c = \kappa V, \quad (4.13)$$

где c – молярная концентрация эквивалента электролита, моль/дм³; V – разведение или объем раствора с молярной концентрацией эквивалента электролита 1 моль/м³.

Молярную электрическую проводимость выражают через абсолютную скорость движения ионов – скорость при единичном градиенте потенциала в 1 В·м⁻¹:

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-), \quad (4.14)$$

где u_+ , u_- – абсолютные скорости движения ионов; F – число Фарадея; α – степень диссоциации электролита.

Если обозначить $Fu_+ = \lambda_+$ и $Fu_- = \lambda_-$, где λ_+ , λ_- – подвижности катиона и аниона соответственно, то уравнение (4.14) примет вид:

– для сильных электролитов ($\alpha = 1$)

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (4.15)$$

– для слабых электролитов

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-), \quad (4.16)$$

– для предельно разбавленных растворов электролитов ($\alpha = 1$)

$$\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty, \quad (4.17)$$

где λ_+^∞ , λ_-^∞ – подвижности ионов при предельном разведении.

Уравнение (4.17) справедливо как для сильных, так и для слабых электролитов и является математическим выражением закона Кольрауша, согласно которому *молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении*. Значения λ_+^∞ , λ_-^∞ ионов при стандартных условиях приведены в справочниках.

Молярная электрическая проводимость растворов электролитов зависит от степени диссоциации и электрического взаимодействия между ионами. С увеличением концентрации электролита в растворе уменьшается степень диссоциации и увеличивается электростатическое взаимодействие между ионами. Это приводит к уменьшению λ . Разделив уравнение (4.16) на уравнение (4.17), получают:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha \frac{\lambda_+ + \lambda_-}{\lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty},$$

или

$$\lambda = \alpha f_{\lambda} \lambda_{\infty}, \quad (4.18)$$

где $f_{\lambda} = \frac{u_{+} + u_{-}}{u_{+}^{\infty} + u_{-}^{\infty}}$ – коэффициент электрической проводимости.

Для разбавленных растворов слабых электролитов электростатическое взаимодействие между ионами мало, поэтому

$$u_{+} + u_{-} \approx u_{+}^{\infty} + u_{-}^{\infty},$$

$$f_{\lambda} = 1,$$

и, следовательно,

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

или

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (4.19)$$

Таким образом, для разбавленных растворов слабых электролитов изменение молярной электрической проводимости с увеличением концентрации электролита определяется степенью диссоциации.

По электрической проводимости растворов слабых электролитов можно определить степень и константу диссоциации. Подставим (4.19) в уравнение (4.7):

$$K_{\circ} = \frac{c\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}. \quad (4.20)$$

Для сильных электролитов степень диссоциации $\alpha = 1$ и уравнение (4.18) принимает вид

$$\lambda = f_{\lambda} \lambda_{\infty}. \quad (4.21)$$

Молярная электрическая проводимость сильных электролитов медленно меняется с изменением концентрации электролита (рис. 4.1). Это объясняется тем, что коэффициент электрической проводимости в растворе сильного электролита меняется с концентрацией слабее, чем степень диссоциации в растворе слабого электролита с его концентрацией.

На основании электростатической теории сильных электролитов Дебай, Хюккель и Онзагер получили выражение для

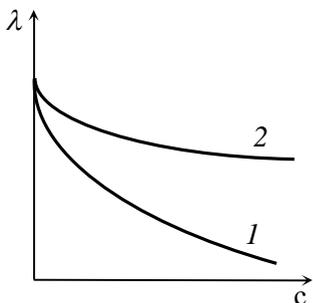


Рис. 4.1. Зависимость молярной электрической проводимости растворов слабых (1) и сильных (2) электролитов от их концентрации

молярной электрической проводимости предельно разбавленных растворов сильных электролитов. Изменение молярной проводимости растворов сильных электролитов при изменении их концентрации объясняется торможением движения ионов в электрическом поле из-за их электростатического взаимодействия. При этом наблюдаются электрофоретический и релаксационный эффекты.

Уравнение зависимости молярной электрической проводимости от концентрации (уравнение Дебая -

Хюккеля - Онзагера) имеет вид

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}, \quad (4.22)$$

где A — коэффициент, зависящий от природы, вязкости и температуры растворителя. Для водных растворов одно-одновалентных сильных электролитов при температуре $T = 298$ К, диэлектрической проницаемости $\epsilon = 78,3$ и вязкости $\eta = 0,894$ мПа·с уравнение (4.22) запишется

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\lambda_{\infty})\sqrt{c}.$$

Переносчиками тока в растворах электролитов служат ионы, но так как абсолютные скорости движения катионов и анионов неодинаковы, то большую долю тока переносят более быстрые ионы.

Долю электричества, переносимого ионами данного вида, называют *числом переноса*; для катионов оно обозначается t_+ , для анионов — t_- .

Количество электричества Q , перенесенное ионами i -го вида через данное сечение раствора электролита, определяется по уравнению

$$Q_i = z_i F c_i u_i S \tau, \quad (4.23)$$

где z_i – валентность; c_i – концентрация, моль/м³; u_i – абсолютная скорость движения ионов i -го вида, м² с⁻¹ В⁻¹; S – площадь сечения, м²; τ – время, с.

Числа переноса катионов и анионов определяются соотношениями

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_+ + Q_-}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q_+ + Q_-}. \quad (4.24)$$

Подставляя выражение (4.23) в уравнение (4.24) и соблюдая условие электронейтральности $z_+c_+ = z_-c_-$, получают

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-},$$

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}, \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-},$$

$$t_+ + t_- = 1.$$

Различие в скоростях движения анионов и катионов приводит к тому, что они переносят разные количества электричества, но это не влечет за собой нарушения электронейтральности раствора, а лишь изменяет концентрацию электролита у отрицательного и положительного электродов в гальванических элементах и у катода и анода при электролизе.

4.3. Термодинамика электрохимических процессов. Электродвижущие силы и электродные потенциалы

Переход заряженных частиц из одной фазы в другую приводит к возникновению скачка потенциалов в так называемом *двойном электрическом слое*, расположенном вблизи поверхности раздела обеих фаз.

Чаще всего одной из контактирующих фаз является металл, другой – раствор электролита. Механизм электрической проводимости в этих фазах неодинаков. Металл – проводник первого рода, носителями электричества в нем служат электроны. Электрическая проводимость раствора электролита – проводник второго рода – обеспечивается движением ионов. Двойной электри-

ческий слой (ДЭС) образуется в данном случае при обмене ионами между металлом и раствором электролита, содержащим катионы этого металла.

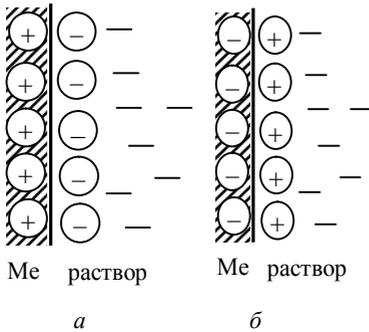


Рис. 4.2. Схема образования двойного электрического слоя на границе «металл – раствор» с положительно (а) и отрицательно (б) заряженным металлом

металла в раствор катионы будут притягиваться к его поверхности избыточными электронами. При этом также образуется ДЭС, обкладка которого со стороны металла заряжена отрицательно, а со стороны раствора электролита – положительно (рис. 4.2, б). И в первом и во втором случаях возникает разность потенциалов, которая определяется значениями химических потенциалов атома и ионов металла и, следовательно, зависит от природы металла и раствора и не зависит от механизма образования скачка потенциала на границе фаз.

При перемещении заряженных частиц (ионов) из одной фазы в другую кроме химической работы совершается также электрическая работа (zFq). Электрическое состояние заряженной частицы внутри фазы характеризуется электрохимическим потенциалом $\bar{\mu}_i$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zFq, \quad (4.25)$$

Если химический потенциал ионов металла в растворе электролита больше чем атомов в металле, то катионы из раствора будут переходить на поверхность металла и заряжать ее положительно, а у поверхности будут концентрироваться анионы. Одной обкладкой ДЭС служат положительные заряды катионов со стороны металла, другой – отрицательные заряды анионов раствора (рис. 4.2, а). Если химический потенциал атомов в металле больше химического потенциала его ионов в растворе, то перешедшие из

где μ_i – химический потенциал частицы i -го вида; z – заряд частицы; F – число Фарадея; q – разность потенциалов между точкой внутри фазы и бесконечно удаленной точкой в вакууме.

Условием равновесия заряженной частицы i -го вида в фазе α (металл) и фазе β (раствор электролита) служит равенство электродхимических потенциалов этой частицы в этих фазах:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \bar{\mu}_i^\beta. \quad (4.26)$$

С учетом (4.25) равенство (4.26) запишется в виде

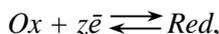
$$\mu_i^\alpha + zFq^\alpha = \mu_i^\beta + zFq^\beta$$

и

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = zF\psi,$$

где $\psi = q^\beta - q^\alpha$ – разность потенциалов между точками внутри фаз (гальвани - потенциал).

Для электродной реакции общего вида



в которой Ox и Red – окисленная и восстановленная формы вещества соответственно, условие равновесия запишется в виде

$$\mu_{Ox} - \mu_{Red} = zF\psi, \quad (4.27)$$

где μ_{Ox} – химический потенциал окисленной формы вещества в растворе; μ_{Red} – химический потенциал восстановленной формы вещества в металле.

Равновесный электродный потенциал зависит от активности веществ, участвующих в электродной реакции.

Химические потенциалы μ_{Ox} и μ_{Red} выраженные через активности реагентов

$$\mu_{Ox} = \mu_{Ox}^* + RT \ln a_{Ox}, \quad (4.28)$$

$$\mu_{Red} = \mu_{Red}^* + RT \ln a_{Red}, \quad (4.29)$$

где μ_{Ox}^* , μ_{Red}^* – стандартные химические потенциалы; a_{Ox} , a_{Red} – активности окисленной формы вещества (ионов металла) в растворе и восстановленной формы вещества (атомов металла) в металле соответственно.

Подставив выражения (4.28), (4.29) в (4.27), получим уравнение для равновесного электродного потенциала

$$\psi = \psi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где ψ^0 – стандартный электродный потенциал

$$\psi^0 = \frac{\mu_{Ox}^* - \mu_{Red}^*}{zF}.$$

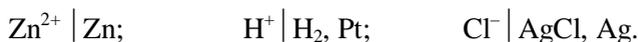
Стандартным потенциалом называют электродный потенциал при активностях компонентов, участвующих в электродной реакции, равной единице ($a_{Ox} = a_{Red} = 1$), тогда $\psi = \psi^0$.

Ввиду того, что электродный потенциал измерить невозможно, для практических расчетов используют условные значения равновесного и стандартного электродных потенциалов, которые определяют по водородной шкале, где при всех температурах за ноль выбран потенциал стандартного водородного электрода с активностью ионов водорода в растворе равной единице:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (4.30)$$

где E , E^0 – равновесный электродный потенциал и стандартный электродный потенциал по водородной шкале.

В схеме электрода слева от вертикальной черты записывают компоненты раствора, справа – твердой фазы. Например,



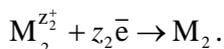
В этом случае потенциал электрода имеет величину соответствующую водородной шкале. Электродную реакцию записывают как процесс восстановления.

Устройство из двух электродов, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называют *электрохимическим (или гальваническим) элементом*.

В электрохимической цепи различают внешнюю и внутреннюю цепи. Внешняя цепь – это выводы электродов и прибор для измерения разности потенциалов гальванического элемента. Внутренняя цепь представляет собой гальванический элемент, в котором равновесные электроды образуют неравновесную систему. Причиной неравновесности является разница плотностей электронов в металлах и, следовательно, стремление их переходить из одного металла к другому по внешней цепи. Одновременно во внутренней цепи происходит перенос ионов. Например, если во внешней цепи электроны перемещаются слева направо, то на левом электроде протекает реакция окисления:

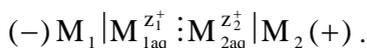


а на правом – реакция восстановления:

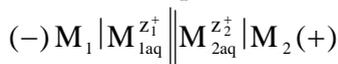


Катионы во внутренней цепи движутся от M_1 к M_2 . Перенос катионов происходит до тех пор, пока не создается равновесное для каждой температуры соотношение активностей электролитов в двух растворах.

Химический гальванический элемент принято обозначать схемой типа:



Сплошной вертикальной чертой обозначают поверхность раздела фаз в электроде, пунктирной вертикальной чертой – границу между двумя электролитами в элементе. На границе растворов электролитов в виду разной подвижности катионов и анионов возникает диффузионный потенциал. Если в элементе устранен диффузионный потенциал, то границу между электролитами обозначают двумя вертикальными чертами.

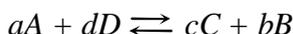


В работающем гальваническом элементе электродвижущая сила имеет положительное значение, поэтому слева располагают отрицательный электрод, а справа – положительный. Электродвижущая сила цепи соответствует *разности электродных потенциалов*

$$E = E_+ - E_-,$$

где E_+ – электродный потенциал положительного электрода; E_- – электродный потенциал отрицательного электрода.

При обратимом протекании в электрохимическом элементе окислительно-восстановительной реакции типа



на каждом электроде выделяется (или растворяется) z моль вещества и, согласно закону Фарадея, во внешней цепи передается zF , Кл электричества. В гальваническом элементе совершается электрическая работа

$$A_{\max}' = zFE, \quad (4.31)$$

где E – разность потенциалов в гальваническом элементе.

Уменьшение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе:

$$A_{\max}' = -\Delta G. \quad (4.32)$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции, энергия Гиббса равна:

$$-\Delta G = RT \left(\ln K_a - \ln \frac{a_C^c a_B^b}{a_A^a a_D^d} \right), \quad (4.33)$$

где K_a – константа равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе; a_A, a_B, a_C, a_D , – неравновесные (начальные) активности реагентов.

С учетом формул (4.31) - (4.33) получают термодинамическое выражение для разности потенциалов в гальваническом элементе

$$E = \frac{RT}{zF} \left(\ln K_a - \ln \frac{a_C^c a_B^b}{a_A^a a_D^d} \right). \quad (4.34)$$

В стандартных условиях $a_A = a_B = a_C = a_D = 1$ и

$$E^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K_a, \quad (4.35)$$

где E° – стандартная разность потенциалов в гальваническом элементе.

Подставляя выражение (4.35) в уравнение (3.3), получают зависимость разности потенциалов в гальваническом элементе от активности компонентов электрохимической реакции.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_B^b}{a_A^a a_D^d}. \quad (4.36)$$

Уравнения (4.31) - (4.36) позволяют рассчитывать стандартные термодинамические функции реакций, протекающих в гальваническом элементе:

изменение энергии Гиббса (химическое сродство)

$$-\Delta G^{\circ} = A_{max}^{\circ} = zFE^{\circ}; \quad (4.37)$$

константу равновесия

$$K_a = \exp\left(\frac{zFE^{\circ}}{RT}\right); \quad (4.38)$$

изменение энтропии

$$\Delta S^{\circ} = zF \frac{dE^{\circ}}{dT}, \quad (4.39)$$

где $\frac{dE^{\circ}}{dT}$ – температурный коэффициент стандартной разности потенциалов в гальваническом элементе;

изменение энтальпии

$$\Delta H^{\circ} = -zF \left(E^{\circ} - T \frac{dE^{\circ}}{dT} \right), \quad (4.40)$$

изменение внутренней энергии

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - \Delta nRT, \quad (4.41)$$

где Δn – изменение количества моль газообразных веществ в электрохимической реакции.

Лабораторная работа № 9. **Исследование электрической проводимости растворов** **электролитов различной концентрации**

Цель работы: установление зависимости молярной электрической проводимости от концентрации раствора электролита, определение степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита, определение коэффициента электропроводности сильного электролита.

Реактивы: раствор KCl с концентрацией 0,02 моль/дм³, растворы бинарных слабых кислот (уксусной, щавелевой и др.), гидроксида аммония, растворы бинарных солей (нитрата натрия, хлорида натрия, нитрата аммония и др.), гидроксида натрия, соляной кислоты в интервале от 0,01 до 0,20 моль/дм³.

Теоретические сведения

Химические вещества, которые в растворе диссоциируют на ионы, проводят электрический ток, называют электролитами. *Сильные электролиты* в растворе диссоциируют на ионы полностью, например, растворы неорганических соединений (NaOH, HCl, NaCl и др.). *Слабые электролиты* диссоциируют в растворе частично. К ним относятся органические кислоты, основания и некоторые неорганические соединения.

Электрическая проводимость растворов электролитов зависит от природы электролита и растворителя, концентрации, температуры и некоторых других факторов.

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением (4.13) или

$$\lambda = \alpha \cdot V, \quad (4.42)$$

где V – разведение или объем раствора, содержащего 1 моль электролита (с учетом фактора эквивалентности).

Для реакции диссоциации



константа равновесия диссоциации разбавленных растворов слабых бинарных электролитов имеет вид (4.2) или, с учетом закона Кольрауша, выраженного уравнением (4.17), – (4.20). Приведем уравнение (4.20) к линейному виду:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\infty}} + \frac{1}{K_d \cdot \lambda_{\infty}^2} \cdot \lambda c. \quad (4.43)$$

Определив экспериментально при различных концентрациях (c) молярную электрическую проводимость (λ), по уравнению (4.43) можно найти молярную электрическую проводимость при бесконечном разведении (λ_{∞}) и константу диссоциации слабого электролита (K_d).

В растворах сильных электролитов изменение молярной электрической проводимости с увеличением концентрации обусловлено коэффициентом электрической проводимости (f_{λ}), то есть влиянием электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения, описывается уравнением (4.21).

Уравнение зависимости молярной электрической проводимости от концентрации (уравнение Дебая – Гюккеля - Онзагера) для бинарного сильного электролита имеет вид:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \cdot \lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{c} \quad (4.44)$$

или

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{c}, \quad (4.45)$$

где $A = 60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23 \cdot \lambda_{\infty}$ – коэффициент, зависящий от природы, вязкости и температуры растворителя.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей:

- 1) определение электрической проводимости растворов слабых электролитов;
- 2) определение электрической проводимости растворов сильных электролитов.

Для выполнения измерения электрической проводимости необходимо установить постоянную электрохимической ячейки кондуктометра.

1. Определение постоянной ячейки кондуктометра.

В формуле (4.12) отношение l/S называют постоянной электрохимической ячейки K кондуктометра. Для ее определения используют водный раствор с известной электрической проводимостью, чаще всего раствор хлорида калия с концентрацией $0,02$ моль/дм³, его удельная электрическая проводимость при разных температурах приведена в справочниках. Заполненную раствором электрохимическую ячейку термостатировать при заданной температуре 10-15 мин. После этого измерить электрическую проводимость L_{KCl} раствора на кондуктометре. Постоянную ячейки рассчитать по формуле

$$K = \frac{\alpha_{KCl}}{L_{KCl}}.$$

Полученные результаты внести в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Номер измерения	$L=1/R,$ См	$\alpha,$ См·м ⁻¹	$K,$ м ⁻¹
1			
2			
3			

$L_{cp} =$

2. Определение электрической проводимости растворов электролитов.

1. Приготовить 5-6 растворов электролита (вид электролита и его концентрацию указывает преподаватель), концентрация которого меняется в диапазоне 0,01 – 0,20 моль/дм³.

2. Ячейку кондуктометра заполнить исследуемым раствором, термостатировать при заданной температуре 10-15 мин и измерить электрическую проводимость раствора L , рассчитать удельную электрическую проводимость

$$\kappa = K \cdot L$$

и молярную электрическую проводимость по формуле (4.13). Результаты измерений записать в табл. 4.2 (для сильного электролита) или 4.3 (для слабого электролита).

Построить график зависимости удельной электрической проводимости от концентрации изученного электролита.

Поправку на электрическую проводимость воды делать при концентрации электролита равной или ниже 0,001 моль/дм³. Для этого определить удельную электрическую проводимость воды и вычесть ее значение из электрической проводимости раствора.

Обработка опытных данных

Для сильного электролита определение коэффициента A и молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении λ_{∞} :

- 1) построить график в координатах $\lambda = f(\sqrt{c})$ и описать его линейным уравнением, соответствующим уравнению (4.45);
- 2) определить λ_{∞} по значению свободного члена линейного уравнения и найти коэффициент A по угловому коэффициенту уравнения;
- 3) сравнить λ_{∞} и A с теоретически рассчитанными значениями по уравнениям (4.17) и (4.44);
- 4) вычислить коэффициенты электрической проводимости f_{λ} исследуемых растворов по уравнению (4.21).

Полученные данные занести в табл. 4.2.

Таблица 4.2

№ п/п	$c,$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	L, См	$\varepsilon,$ $\text{СМ} \cdot \text{М}^{-1}$	$\lambda,$ $\frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$	\sqrt{c}	А	$\lambda_\infty, \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$		f_λ
							теор.	граф.	

Для слабого электролита определение константы диссоциации K_d и молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении λ_∞ :

- 1) построить график $1/\lambda = f(\lambda c)$ и описать его линейным уравнением, соответствующим уравнению (4.43);
- 2) определить молярную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении λ_∞ по значению свободного члена уравнения $\frac{1}{\lambda_\infty}$;
- 3) определить константу диссоциации K_d по угловому коэффициенту линейного уравнения $\frac{1}{K_d \cdot \lambda_\infty^2}$;
- 4) вычислить теоретическое значение λ_∞ по уравнению (4.17) и справочным данным и сравнить полученные значения.
- 5) рассчитать степени диссоциации α по уравнению $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$.

Полученные значения занести в табл. 4.3.

Таблица 4.3

$c,$ $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}$	L, См	$\varepsilon,$ $\text{СМ} \cdot \text{М}^{-1}$	$\lambda,$ $\frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{1}{\lambda}$	λc	$\lambda_\infty, \frac{\text{СМ} \cdot \text{М}^2}{\text{МОЛЬ}}$		α	K_d	
						спр.	граф.		спр.	граф.

Работу закончить выводом о влиянии концентрации раствора электролита на его молярную электрическую проводимость.

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение удельной электрической проводимости и молярной электрической проводимости. Каковы единицы измерения этих величин? Как связаны эти величины?
2. Как зависит удельная электрическая проводимость от концентрации сильных и слабых электролитов?
3. Какие уравнения описывают зависимость молярной электрической проводимости растворов сильных электролитов от концентрации? В чем сходство и различие между уравнениями Кольрауша, Дебая - Хюккеля, Онзагера?
4. Каково соотношение между абсолютной скоростью движения ионов и подвижностью? Сформулируйте закон Кольрауша.
5. Сформулируйте основные положения теории диссоциации электролитов Аррениуса.
6. Запишите закон разведения Оствальда.
7. Какой физический смысл имеет постоянная кондуктометра? Как она определяется экспериментально?
8. Опишите методику определения констант равновесия диссоциации слабого электролита, примененную в работе.
9. Опишите методики определения молярной электрической проводимости при бесконечном разбавлении λ_{∞} слабого и сильного электролитов, примененные в работе.

Лабораторная работа № 10.

Определение разности потенциалов электрохимического элемента Даниэля - Якоби

Цель работы: экспериментальное и расчетное определение разности потенциалов электрохимического элемента Даниэля - Якоби.

Примечание. В лабораторной работе для составления гальванического элемента могут быть использованы другие электроды первого рода.

Приборы и реактивы: прецизионный вольтметр, цинковая и медная пластинки с припаянными проводами, хлоридсеребряный электрод, растворы CuSO_4 и ZnSO_4 с концентрациями 0,50 и 0,05 моль/дм³, вода дистиллированная.

Теоретические сведения

Устройство из двух электродов, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называют электрохимическим, или гальваническим, элементом. Разность электрических потенциалов, возникающая за счет химических реакций, лежит в основе работы химических источников тока – электрохимических элементов и аккумуляторов.

Химический гальванический элемент принято обозначать схемой:



Вертикальной чертой обозначают границу раздела фаз в электроде: между твердой фазой (металл или полупроводник) и жидкостью (раствор электролита). Двумя чертами обозначают границу раздела между растворами электролитов в двух электродах при условии, что между ними устранен диффузионный потенциал.

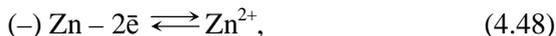
Разность потенциалов в гальваническом элементе (E , В) цепи всегда положительная величина, поэтому слева располагают отрицательный электрод, а справа – положительный. Разность потенциалов в гальваническом элементе цепи равна разности электродных потенциалов

$$E = E_+ - E_- \quad (4.47)$$

где E_+ , E_- – электродные потенциалы положительного и отрицательного электродов соответственно, В.

Электрохимический элемент Даниэля - Якоби (рис. 4.3) состоит из медной и цинковой пластин, опущенных в растворы сульфатов этих металлов (CuSO_4 аq и ZnSO_4 аq), разделенных электролитическим мостиком, поэтому диффузионный потенциал равен нулю.

Цинковый электрод имеет меньшее значение стандартного электродного потенциала, чем медный, поэтому на цинковом (отрицательном) электроде протекает реакция окисления:



в результате которой цинк переходит в раствор в виде катионов, а оставшиеся электроны придают ему отрицательный заряд. На медном (положительном) электроде совершается реакция восстановления ионов меди, подходящих к медной пластинке из раствора и осаждающихся на ней:



В результате этой реакции расходуется некоторое количество свободных электронов в медной пластине, и она приобретает положительный заряд.

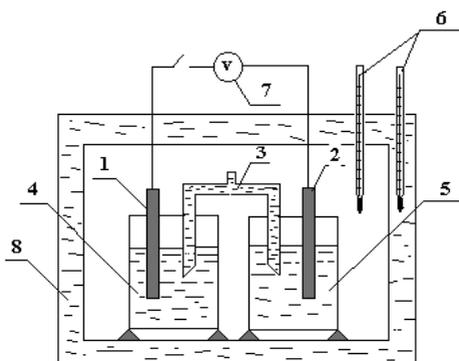
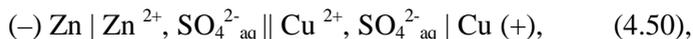


Рис. 4.3. Гальванический элемент Даниэля-Якоби:

- 1 – цинковая пластинка; 2 – медная пластинка; 3 – электролитический мостик; 4 – раствор ZnSO_4 ; 5 – раствор CuSO_4 ; 6 – термометр; 7 – вольтметр; 8 – термостатирующая оболочка

При замыкании внешней цепи электроны будут перемещаться от цинка к меди, и электрохимическая цепь будет иметь вид:



а реакция, протекающая в электрохимическом элементе:



Разность потенциалов в гальваническом элементе Даниэля-Якоби рассчитывается по уравнению:

$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}, \quad (4.52)$$

В уравнении (4.52):

$$E_+ = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (4.53)$$

$$E_- = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}, \quad (4.54)$$

где $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}$ и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ}$ – стандартные электродные потенциалы, которые являются справочными величинами.

В связи с тем, что активности отдельных ионов экспериментально не определяются, воспользуемся средней активностью ионов электролита, рассчитываемой по уравнениям (4.4), (4.8) - (4.10). Для симметричных электролитов CuSO_4 и ZnSO_4 количество катионов и анионов в электрохимической реакции (ν_+ , ν_-) определяется по уравнениям:

$$\nu_+ = \nu_- = 1, \quad \nu_{\pm} = (1^1 \cdot 1^1)^{1/2} = 1, \quad (4.55)$$

средние ионные активности:

$$a_{\pm \text{CuSO}_4} = \gamma_{\pm \text{CuSO}_4} \cdot m, \quad (4.56)$$

$$a_{\pm \text{ZnSO}_4} = \gamma_{\pm \text{ZnSO}_4} \cdot m, \quad (4.57)$$

где $\gamma_{\pm \text{CuSO}_4}$, $\gamma_{\pm \text{ZnSO}_4}$ – средний ионный коэффициент активности электролита для водных растворов при $T = 298$ К приведены в справочнике, m – моляльность электролита.

Порядок выполнения работы

Работа состоит из двух частей:

1) расчет разности потенциалов в гальваническом элементе Даниэля - Якоби;

2) измерение разности потенциалов гальванического элемента Даниэля - Якоби.

1. Провести расчет разности потенциалов гальванического элемента Даниэля - Якоби. Для этого:

- 1) рассчитать среднюю ионную активность растворов CuSO_4 и ZnSO_4 с заданной концентрацией по уравнениям (4.56), (4.57);
- 2) рассчитать равновесные электродные потенциалы медного и цинкового электродов по уравнению Нернста (4.53) - (4.54);
- 3) рассчитать разность потенциалов в гальваническом элементе по уравнению (4.52);

Полученные результаты записать в табл. 4.4, столбец 2.

2. Провести измерение разности потенциалов гальванического элемента Даниэля – Якоби. Для этого:

- 1) составить гальванический элемент Даниэля-Якоби, в две электрохимические ячейки, соединенные токопроводящим электролитическим мостиком, налить по 50 см^3 электролита заданной молярности, туда же поместить пластинки: медную – в раствор $\text{CuSO}_4 (m_1)$, цинковую – в раствор $\text{ZnSO}_4 (m_2)$;
- 2) с помощью измерительного прибора (вольтметра) измерить разность потенциалов в гальваническом элементе, результаты измерения записать в табл. 4.4, столбец 3;
- 3) определить электродные потенциалы медного и цинкового электродов относительно электрода сравнения.

Для этого составить два гальванических элемента с хлорид-серебряным электродом. Электроды $\text{Cu}|\text{CuSO}_4 (m_1)$ и $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 (m_2)$, подготовленные в п. 1, соединить поочередно с электродом сравнения и измерить Разность потенциалов в гальваническом элементе.

Электродный потенциал хлоридсеребряного электрода $E_{\text{x.c.}} = E_{\text{x.c.}}^{\circ} = 0,222 \text{ В}$, приведен в справочнике.



$$E = E_+ - E_- = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{x.c.}}$$
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E + E_{\text{x.c.}} \quad (4.59)$$

Электродный потенциал медного электрода рассчитать по измененной разности потенциалов в гальваническом элементе с помощью уравнения (4.59), результат записать в табл. 4.4, столбец 4.

Составить электрохимическую цепь из цинкового и хлоридсеребряного электродов и измерить разность потенциалов в гальваническом элементе:



разность потенциалов в гальваническом элементе (4.60) равна:

$$E = E_{\text{х.с.}} - E_- = E_{\text{х.с.}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}},$$

электродный потенциал цинкового электрода рассчитывают как:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{х.с.}} - E. \quad (4.61)$$

Электродный потенциал цинкового электрода рассчитать по измененной разности потенциалов в гальваническом элементе с помощью уравнения (4.61). Результат записать в табл. 4.4, столбец 4.

Определить относительную погрешность опытных и рассчитанных величин электродных потенциалов и разностей потенциалов. Результаты записать в табл. 4.4, столбец 5.

Таблица 4.4

Схема гальванического элемента	Рассчитанные разность потенциалов (E) и электродные потенциалы, В	Измеренная E цепи, В	Электродный потенциал, В	Δ, %
Zn Zn SO ₄ (a ₂) CuSO ₄ (a ₁) Cu			–	
Ag, AgCl KCl CuSO ₄ (a ₁) Cu				
Zn ZnSO ₄ (a ₂) KCl AgCl, Ag				

Контрольные вопросы и задания

1. Каков механизм возникновения электродного потенциала?
2. Дайте характеристику электродов, применяемых в работе. Запишите выражения для равновесных электродных потенциалов по водородной шкале.
3. Записать схемы гальванических элементов, применяемых в работе и уравнения Нернста для них.
4. В чем причина возникновения разности потенциалов в гальванических элементах, используемых в работе?
5. Записать выражения, связывающие термодинамические функции ΔH , ΔG , ΔS реакции, протекающей в гальваническом элементе с разностью потенциалов.

Лабораторная работа № 11.

Определение среднеионного коэффициента активности сильного электролита

Цель работы: определение среднего коэффициента активности хлоридов металлов.

Приборы и реактивы: прецизионный вольтметр, хлоридсеребряный электрод, цинковая, медная, кадмиевая пластинки и др. с припаянными проводами, растворы $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$ и др. с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, вода дистиллированная.

Теоретические сведения

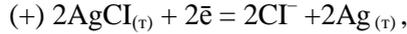
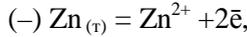
Для определения среднего коэффициента активности (γ_{\pm}) сильного электролита ($ZnCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $FeCl_3$ и др.) составляют химическую цепь с общим электролитом, так называемые химические цепи без переноса. В данных гальванических цепях левый и правый электроды обратимы относительно катионов (электроды первого рода) и анионов (электроды второго рода) электролита. Работу проводят при постоянной температуре в термостатированной электрохимической ячейке.

Например, для определения γ_{\pm} хлорида цинка ($ZnCl_2$), необходимо собрать химическую цепь, состоящую из цинкового

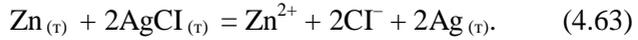
(Zn^{2+}/Zn) и хлоридсеребряного ($Cl^-/AgCl, Ag$) электродов, в которой раствор электролита $ZnCl_2$ является электродной жидкостью:



На отрицательном электроде протекает процесс окисления, на положительном – восстановления:



суммарная реакция в гальваническом элементе:



Учитывая, что термодинамические активности твердых веществ Zn, Ag и $AgCl$ равны единице, уравнения электродных потенциалов и разности потенциалов гальванического элемента запишутся следующим образом:

$$E_- = E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}},$$

$$E_+ = E_{Cl^-/AgClAg} = E_{Cl^-/AgClAg}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}^2,$$

$$E = E_+ - E_- = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2, \quad (4.64)$$

где $E^0 = E_{Cl^-/AgClAg}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0$ – стандартная разность потенциалов в гальваническом элементе.

Термодинамическую активность ионов выражают через их моляльную концентрацию и средний коэффициент активности:

$$a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2 = a_{\pm}^3 = (\gamma_{\pm} \nu_{\pm} m)^3. \quad (4.65)$$

С учетом (4.65) уравнение для разности потенциалов гальванического элемента (4.64) запишется:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln(\gamma_{\pm} v_{\pm} m)^3,$$

откуда

$$\gamma_{\pm} = \frac{1}{v_{\pm} m} \exp \left[\frac{2F}{3RT} (E^{\circ} - E) \right], \quad (4.66)$$

где v_{\pm} – среднегеометрическое количество ионов, рассчитываемое по формуле $v_{\pm} = (v_{+}^{v_{+}} v_{-}^{v_{-}})^{1/v}$. Например, для хлорида цинка $ZnCl_2$ данная величина рассчитывается следующим образом $v_{\pm} = (1^2 \cdot 2^2)^{1/3} = 1,59$.

Порядок выполнения работы

Составить химическую цепь без переноса из цинкового и хлоридсеребряного электродов. Для этого в термостатированную электрохимическую ячейку налить 50 см³ раствора $ZnCl_2$ заданной моляльности m . Поместить в раствор электролита цинковую пластинку и хлоридсеребряный электрод. Затем с помощью вольтметра измерить разность потенциалов гальванического элемента. Полученные результаты внести в табл. 4.5.

Обработка опытных данных

1. Рассчитать стандартную разность потенциалов гальванического элемента E° по справочным данным.

2. Рассчитать средний коэффициент активности по уравнению (4.66) и сравнить его со справочной величиной. Результаты опытов и расчетов записать в табл. 4.5.

Таблица 4.5

m , моль/кг	E , В	E° , В	γ_{\pm}	Δ , %

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулировать понятия среднеионной активности (a_{\pm}), среднеионного коэффициента активности (γ_{\pm}) и среднеионной моляльности (m_{\pm}).

2. Сформулировать основные положения электростатической теории сильных электролитов (Дебая и Хюккеля).

3. Написать уравнение, связывающее a с γ_{\pm} и m для электролитов: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CdCl_2 , NaCl и Na_2SO_4 и электролита использованного в работе.

4. Что такое ионная сила раствора? Как формулируется правило ионной силы?

5. Рассчитать ионную силу водного раствора смеси электролитов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CdCl_2 , и NaCl , моляльная концентрация каждого соответствует 0,1 моль/кг.

Расчетно-практическая работа № 4. Описание химических реакций, протекающих в гальванических элементах

Записать схему гальванического элемента и уравнение химической реакции, протекающей в электрохимическом элементе без переноса ионов, состоящем из электродов первого (X, табл. 4.6) и второго рода (Y, табл. 4.7) с соответствующей активностью потенциалопределяющих ионов в водном растворе при температуре 298 К.

Рассчитать работу и константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях.

1. Выписать из табл. 4.6 и 4.7 электроды и их равновесные стандартные потенциалы. Используя активности ионов, рассчитать электродные потенциалы по уравнению Нернста (4.30). Определить электрод, на котором протекает окисление, записать его слева. Определить электрод, на котором протекает восстановление, записать его справа. Составить схему гальва-

нического элемента, расставив необходимые знаки на фазовых границах.

2. Выписать из табл. 4.6 и 4.7 реакции, протекающие на каждом электроде, в нужном направлении, сложить их и записать суммарное уравнение реакции в гальваническом элементе, уравнивая эквиваленты переносимого заряда.

3. По стандартным электродным потенциалам вычислить стандартное значение разности потенциалов гальванического элемента (E^0), помня, что оно всегда положительное. Используя электродные потенциалы, рассчитанные по уравнению Нернста, рассчитать разности потенциалов в гальваническом элементе (E) по уравнению (4.47).

4. Рассчитать работу, совершаемую в гальваническом элементе, используя разности потенциалов гальванического элемента (E) и уравнение их связывающее (4.31).

5. Рассчитать константу равновесия K_a реакции, протекающей в стандартных условиях, используя стандартную разность потенциалов гальванического элемента (E^0) и уравнение их связывающее (4.35).

Таблица 4.6

Задание для выполнения РПР

X	Электрод	Равновесная реакция на электроде	Стандартный электродный потенциал, В	Активность катиона (a_+)
1	Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2ē → Cr	-0,913	0,20
2	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2ē → Zn	-0,763	0,01
3	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2ē → Cd	-0,403	0,05
4	Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + 2ē → Tl	-0,336	0,10
5	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2ē → Co	-0,227	0,20
6	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2ē → Ni	-0,250	0,30
7	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2ē → Sn	-0,136	0,03
8	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2ē → Pb	-0,126	0,10
9	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 2ē → Fe	-0,036	0,20
0	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + 2ē → Ag	+0,799	0,02

Таблица 4.7

Задание для выполнения РПР

Y	Электрод	Равновесная реакция на электроде	Стандартный электродный потенциал, В	Активность аниона (a_-)
1	Zn, ZnCO ₃ / CO ₃ ²⁻	ZnCO ₃ + 2ē → Zn + CO ₃ ²⁻	-1,060	0,100
2	Fe, FeS/S ²⁻	FeS + 2ē → Fe + S ²⁻	-0,950	0,080
3	Pb, PbS/S ²⁻	PbS + 2ē → Pb + S ²⁻	-0,930	0,075
4	Cu, Cu ₂ S/S ²⁻	Cu ₂ S + 2ē → 2Cu + S ²⁻	-0,890	0,035
5	Cd, CdCO ₃ / CO ₃ ²⁻	CdCO ₃ + 2ē → Cd + CO ₃ ²⁻	-0,740	0,024
6	Ag, Ag ₂ S/S ²⁻	Ag ₂ S + 2ē → 2Ag + S ²⁻	-0,660	0,020
7	Pb, PbCO ₃ / CO ₃ ²⁻	PbCO ₃ + 2ē → Pb + CO ₃ ²⁻	-0,506	0,018
8	Pb, PbI ₂ /I ⁻	PbI ₂ + 2ē → Pb + I ⁻	-0,365	0,015
9	Pb, PbBr ₂ /Br ⁻	PbBr ₂ + 2ē → Pb + Br ⁻	-0,284	0,011
0	Ag, AgBr/Br ⁻	AgBr + ē → Ag + Br ⁻	+0,071	0,030

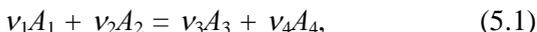
Контрольные вопросы и задания

1. Описать механизм возникновения потенциала в электродах первого рода.
2. Описать механизм возникновения потенциала в электродах второго рода.
3. Как составляется схема гальванического элемента?
4. В чем причина возникновения разности потенциалов в гальванических элементах, описанных в работе?
5. Записать выражение для расчета работы, совершаемой в гальваническом элементе
6. Какое выражение связывает константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, с разностью электродных потенциалов?

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Химическая кинетика – это раздел физической химии, изучающий скорость и механизм химической реакции. Она изучает зависимость скорости реакции от строения молекул реагентов, их концентрации, температуры, свойств среды, наличия катализаторов и других причин, определяет последовательность элементарных актов процесса.

Скорость гомогенной химической реакции (w) – это изменение количества реагирующего вещества в единицу времени в единице реакционного объема. Если объем постоянен, то скорость реакции вида



где A_1, A_2, A_3, A_4 – исходные вещества и продукты реакции; v_1, v_2, v_3, v_4 – стехиометрические коэффициенты, определяется изменением концентрации реагентов (c_i) в единицу времени (τ)

$$w = \pm \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{d\tau}. \quad (5.2)$$

Скорость реакции всегда положительна, поэтому знак « \pm » относится к описанию скорости реакции по изменению концентрации исходных веществ, а « $+$ » – по изменению концентрации продуктов реакции (рис. 5.1).

Согласно *основному закону химической кинетики* (закону действия масс) скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях. Для реакции (5.1) закон действующих масс имеет вид:

$$w = -\frac{dc}{d\tau} = kc_{A_1}^{n_1}c_{A_2}^{n_2}, \quad (5.3)$$

где c_{A_1}, c_{A_2} – текущие концентрации реагирующих веществ к моменту времени τ ; k – константа скорости; n_1, n_2 – частные порядки реакции; c_i – концентрация одного из исходных веществ.

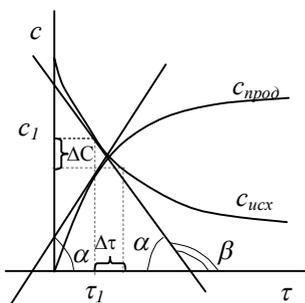


Рис. 5.1. Изменение концентрации участников химической реакции во времени

Сумму $n = n_1 + n_2 + \dots$ называют кинетическим *порядком реакции*. Порядки реакции (общие и частные) могут быть целочисленными, дробными, положительными, отрицательными или нулевыми. Их значения задаются механизмом химической реакции – совокупностью элементарных актов взаимодействия, не раскрываемых суммарным уравнением (5.1). Для элементарных реакций или элементарных стадий сложных реакций каждый порядок реакции

по веществу равен стехиометрическому коэффициенту. В общем случае порядок реакции, являясь формальной величиной, не отражает механизм химической реакции.

Константа скорости реакции (k) численно равна скорости реакции при условии, что концентрация всех реагирующих веществ равна единице. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, а также от среды, в которой протекает реакция, и не зависит от концентрации реагентов и времени.

По количеству частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, определяют *молекулярность реакции*. Различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Молекулярность отражает механизм химической реакции и, обычно, определяется экспериментально.

5.1. Формальные кинетические уравнения односторонних (необратимых) реакций

В реакциях нулевого порядка скорость реакции от концентрации не зависит:

$$w = k_0 \text{ или } -\frac{dc_A}{d\tau} = k_0. \quad (5.4)$$

Это имеет место в тех случаях, когда убыль вещества в результате протекания химической реакции восполняется доставкой его из другой фазы или, если скорость процесса лимитируется подводом энергии, необходимой для активации реагирующих молекул. Нулевой порядок часто наблюдается в каталитических реакциях, когда скорость определяется концентрацией катализатора и не зависит от концентрации реагирующих веществ.

После интегрирования уравнения (5.4) в интервале от начала реакции ($\tau = 0$) до определенного момента времени τ и соответствующим им концентрациям исходного вещества начальной c_A^0 и текущей c_A имеют

$$c_A^0 - c_A = k_0 \tau, \quad (5.5)$$

откуда видно, что концентрация реагирующего вещества линейно убывает со временем. Единица измерения константы скорости совпадает с единицей измерения скорости. Подставляя в (5.5) $c_A = c_A^0 / 2$, определяют время, за которое прореагирует половина исходного вещества, $\tau_{1/2}$ (время полупревращения):

$$\tau_{1/2} = \frac{c_A^0}{2k_0}. \quad (5.6)$$

Для реакции первого порядка $A \rightarrow \text{продукты}$ – скорость реакции описывается уравнением:

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A. \quad (5.7)$$

Уравнением первого порядка могут описываться скорости мономолекулярных реакций (изомеризация, термическое разложение и др.), а также ряда реакций с более сложным механизмом, например, гидролиза сахарозы с образованием фруктозы и глюкозы. Эта реакция бимолекулярная, однако, из-за наличия большого избытка воды скорость зависит только от концентрации сахарозы.

После интегрирования (5.7) имеют

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 \tau}, \quad (5.8)$$

где c_A^0 – концентрация вещества A при $\tau = 0$. Единица измерения константы скорости реакции первого порядка – с^{-1} .

Время полупревращения для реакций первого порядка определяется по уравнению:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}. \quad (5.9)$$

Из уравнения (5.9) следует, что время полупревращения реакций первого порядка зависит лишь от константы скорости и не определяется начальной концентрацией реагирующего вещества.

Для реакции второго порядка, в которой начальные концентрации исходных веществ равны, $-2A \rightarrow \text{продукты}$ – скорость реакции описывается уравнением:

$$w_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_2 c_A^2. \quad (5.10)$$

После интегрирования уравнения (5.10) имеют

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + k_2 \tau. \quad (5.11)$$

Единица измерения константы скорости реакции второго порядка – $\text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Время полупревращения для данных реакций определяется уравнением:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 c_A^0}. \quad (5.12)$$

Для реакции второго порядка, в которой начальные концентрации исходных веществ не равны, $-A + B \rightarrow \text{продукты}$ – скорость реакции описывается уравнением:

$$w_A = w_B = -\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = k_2 c_A c_B. \quad (5.13)$$

После интегрирования уравнения (5.13) имеют

$$\frac{1}{c_A^0 c_B^0} \ln \frac{c_A^0 (c_B^0 - x)}{c_B^0 (c_A^0 - x)} = k_2 \tau . \quad (5.14)$$

Единица измерения константы скорости реакции в этом случае – $(\text{моль/м}^3)^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}$.

Период полупревращения для таких реакций как понятие не определяется.

В общем случае для реакции n -го порядка общего вида – $A_1 + A_2 + A_3 \dots \rightarrow \text{продукты}$, при одинаковых начальных концентрациях реагирующих веществ $c_1^0 = c_2^0 = c_3^0 = \dots = c^0$ скорость реакции равна

$$w = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_n c^n . \quad (5.15)$$

После интегрирования уравнения (5.15) имеют:

$$\frac{1}{\tau(n-1)} \left(\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{(c_A^0)^{n-1}} \right) = k_n . \quad (5.16)$$

Если $c=c^0/2$, то

$$k_n = \frac{2^{n-1} - 1}{\tau_{1/2}(n-1)(c_A^0)^{n-1}}, \quad \tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)(c_A^0)^{n-1}} . \quad (5.17)$$

Время полупревращения реакции n -го порядка обратно пропорционально начальной концентрации реагентов в степени $(n - 1)$.

5.2. Методы определения порядка реакции

Для правильного использования формальных кинетических уравнений односторонних реакций необходимо заранее определить порядок реакции. Существует несколько способов нахождения частных порядков и порядка реакции.

Метод изолирования Оствальда. Этот метод определения порядка реакции по каждому из веществ называют также *методом понижения порядка реакции*.

Если реакция $A+B \rightarrow \text{продукты}$ протекает при различных начальных концентрациях исходных веществ, кинетический закон действующих масс (5.3) примет вид

$$w = k c_A^{n_1} c_B^{n_2}.$$

Суть метода состоит в том, что проводят изучение зависимости скорости реакции от начальной концентрации одного из исходных веществ (например, A), остальные вещества берутся в большом избытке. В случае $c_B \gg c_A$, кинетический закон упрощается

$$w = k c_A^{n_1}.$$

При постоянной температуре любым способом определяют порядок реакции n_1 по веществу A . Затем проводят аналогичные опыты с переменной начальной концентрацией другого исходного вещества B в избытке A . Зная порядки по отдельным веществам, находят общий порядок реакции ($n = n_1 + n_2$).

Метод Вант-Гоффа. В этом методе используется дифференциальная форма кинетического уравнения (5.3) общего вида:

$$w = -\frac{dc}{dt} = k_n c^n.$$

Логарифмируя последнее уравнение при условии малой степени превращения ($c \approx c^0$), получают линейное уравнение вида:

$$\ln w = \ln k + n \ln c^0,$$

угловой коэффициент которого равен порядку реакции n .

Метод определения порядка реакции по начальным концентрациям. Порядок реакции n может быть также рассчитан на основании данных двух кинетических опытов с начальными концентрациями реагирующих веществ c_1^0 и c_2^0 по уравнению

$$n = \ln \frac{w_1}{w_2} / \ln \frac{c_1^0}{c_2^0}.$$

При расчетах n величину $-(dc/dt)$ можно заменять на $(-\Delta c/\Delta t)$.

Метод подбора кинетического уравнения. Экспериментальные данные зависимости концентрации реагирующего вещества от времени подставляют в различные кинетические уравнения первого (5.8), второго (5.11) или n -го (5.16) порядков. Если рассчитанные значения константы скорости в пределах погрешностей опыта сохраняются постоянными, то порядок исследуемой реакции определен.

Порядок реакции с использованием формальных кинетических уравнений можно определять графическим способом. В табл. 5.1 приведены дифференциальные уравнения скоростей реакций различных порядков и их решения. Строят зависимости $c = f(\tau)$ или $\ln c = f(\tau)$ или $1/c = f(\tau)$ или $1/c^2 = f(\tau)$ для изучаемой реакции. Та из них, которая является прямой, соответствует порядку данной реакции.

Метод определения порядка реакции по времени полупревращения. Для реакции n -го порядка (при условии $n \neq 1$) время полупревращения выражается соотношением (5.17).

Произведение времени полупревращения на начальную концентрацию исходного вещества c^0 , возведенную в степень $(n - 1)$, является постоянным

$$\tau_{1/2} (c_A^0)^{n-1} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n (n-1)} = \text{const}.$$

Следовательно, для двух начальных концентраций исходного вещества, можно записать

$$\tau_{1/2} (c_1^0)^{n-1} = \tau_{1/2} (c_2^0)^{n-1}. \quad (5.18)$$

Логарифмированием выражения (5.17) получают уравнение, позволяющие определить порядок реакции:

$$n = 1 - \frac{\ln(\tau_{1/2,2}) / \ln(\tau_{1/2,1})}{\ln(c_2^0 / c_1^0)}.$$

Для графического определения порядка реакции рассматриваемым способом используют выражение (5.17) в логарифмической форме:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)} - (n-1) \ln c_A^0.$$

Строя зависимость в координатах $\ln \tau_{1/2} = f(\ln c_A^0)$, находят порядок реакции по угловому коэффициенту уравнения прямой и константу скорости – по значению свободного члена.

Таблица 5.1

Формальные кинетические уравнения односторонних реакций

Порядок	Дифференциальное кинетическое уравнение	Линейная функция зависимости концентрации от времени протекания реакции
0	$-\frac{dc}{d\tau} = k$	$c = c^0 - k\tau$
1	$-\frac{dc}{d\tau} = kc$	$\ln c = \ln c^0 - k\tau$
2	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2$	$1/c = 1/c^0 + k\tau$
3	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^3$	$1/c^2 = 1/(c^0)^2 + 2k\tau$

Время полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества. Следовательно, на основании опытных данных по $\tau_{1/2}$ и их независимости от начальной концентрации реагента, определяют, что реакция имеет первый порядок.

Метод Оствальда - Нойеса основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз. При допущении, что скорость реакции при концентрациях реагентов, пропорциональных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции (или при избытке всех реагентов, кроме одного), соответствует уравнению (5.16) и с учетом $c^0 - c = \alpha c^0$ после преобразования, имеют

$$\frac{1}{(c^0)^{n-1}} = \frac{k(n-1)}{[1/(1-\alpha)^{n-1}] - 1} \tau.$$

Для двух кинетических опытов, протекающих до одной и той же степени превращения ($\alpha_1 = \alpha_2$), имеют уравнение:

$$\frac{(c_1^0)^{n-1}}{(c_2^0)^{n-1}} = \left(\frac{c_1^0}{c_2^0} \right)^{n-1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}, \quad (5.19)$$

где c_1^0 и c_2^0 – начальные концентрации реагирующих веществ в опыте 1 и 2; τ_1 и τ_2 – время протекания реакции в двух опытах до одной и той же степени превращения α .

После логарифмирования уравнения (5.19) получают:

$$(n-1) \ln \frac{c_1^0}{c_2^0} = \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad \text{или} \quad n = 1 + \frac{\ln(\tau_2/\tau_1)}{\ln(c_1^0/c_2^0)}. \quad (5.20)$$

Уравнение (5.20) справедливо, если реакцию проводят до любой степени превращения.

В табл. 5.2 представлены значения времени превращения исходного вещества на определенную долю для различных порядков реакции.

Таблица 5.2

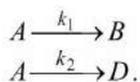
Времена превращения исходного вещества на определенную долю для различных порядков реакции

Порядок	Время превращения $\tau_{1/x}$		
	$\tau_{1/2}$	$\tau_{1/3}$	$\tau_{1/4}$
0	$c^0/2k$	$c^0/3k$	$c^0/4k$
1	$\ln 2/k$	$\ln(3/2)/k$	$\ln(4/3)/k$
2	$1/kc^0$	$1/2kc^0$	$1/3kc^0$
3	$3/2k(c^0)^2$	$5/8k(c^0)^2$	$7/18k(c^0)^2$
n	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k(c^0)^{n-1}}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(n-1)k(c^0)^{n-1}}$	$\frac{(4/3)^{n-1} - 1}{(n-1)k(c^0)^{n-1}}$

5.3. Сложные реакции

Большинство химических реакций, протекающих в окружающем мире и используемых в промышленности, являются сложными. Сложными называются реакции, протекающие в несколько стадий, которые определенным образом связаны между собой через исходные вещества и промежуточные соединения. Признаков сложных реакций несколько. В первую очередь несовпадение порядка реакции и стехиометрических коэффициентов, а так же возможность изменения состава продуктов в зависимости от температуры, ускорение или замедление процесса при добавлении в реакционную смесь небольших количеств веществ, влияние материала и размеров сосуда на скорость реакции. В зависимости от механизма сложные реакции подразделяются на обратимые, параллельные, последовательные реакции и их комбинации.

Особенностью *параллельных реакций* является образование различных продуктов из одних и тех же исходных веществ, или, наоборот, образование одинаковых продуктов из различных исходных веществ. В первом случае схема таких реакций выглядит следующим образом:



Для параллельных реакций первого порядка сумма констант скоростей по первой реакции (k_1) и по второй реакции (k_2) будет определяться по уравнению:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) + k_2(a - x), \quad (5.21)$$

где a – начальная концентрация исходного вещества, x – концентрация исходного вещества, подвергшегося превращению по обоим направлениям к моменту времени τ .

После интегрирования уравнения (5.21) в интервале от начала реакции ($\tau = 0$) до определенного момента времени τ и соот-

ветствующим им концентрациям исходного вещества x начальной $x = 0$ и текущей x имеют:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}.$$

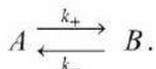
Для отдельного определения констант скорости по каждому направлению используют соотношение

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2},$$

следующее из принципа независимости химической кинетики: *если в системе протекает несколько элементарных реакций, то каждая из них протекает независимо от других, подчиняясь основному постулату химической кинетики.*

Если необходимо получить только один продукт, например B , то подбирают условия проведения процесса, при которых $k_1 \gg k_2$.

Обратимыми реакциями в химической кинетике называют реакции, в которых, наряду с превращением исходных веществ в продукты, с заметной скоростью протекает и обратная реакция превращения продуктов в исходные вещества:



Такие реакции идут до достижения состояния равновесия.

Для параллельных реакций первого порядка сумма констант скоростей прямой реакции (k_+) и обратной реакции (k_-) будет определяться по уравнению:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_+(a-x) - k_-(b+x), \quad (5.22)$$

где a и b – начальные концентрации исходного вещества и продукта реакции.

В состоянии равновесия скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, а их общая скорость

$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)$ равна нулю. Тогда концентрация исходного вещества (x_∞), подвергшегося превращению к моменту наступления равновесия и определяемая из уравнения (5.22), описывается соотношением:

$$x_\infty = \frac{k_+a - k_-b}{k_+ + k_-}. \quad (5.23)$$

После интегрирования уравнения (5.22) с учетом (5.23) получим выражение для совместного определения констант скоростей прямой и обратной реакций:

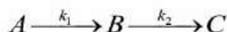
$$(k_+ + k_-)\tau = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty + x}.$$

Для отдельного определения констант скорости прямой и обратной реакций используют соотношение для концентрационной константы равновесия химической реакции:

$$K_c = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_+}{k_-}.$$

Следует отметить, что в начальный промежуток времени практически любую обратимую реакцию можно рассматривать как одностороннюю, поскольку концентрация продуктов реакции мала и скорость обратной реакции намного меньше скорости прямой реакции.

Последовательные реакции состоят из ряда стадий. Промежуточные вещества, которые образуются в одной из стадий, расходятся в последующей:



Скорость первой стадии описывается уравнениями:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1c_A \quad \text{или} \quad \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x).$$

Скорость второй стадии описывается уравнением вида:

$$\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{d(x-y)}{d\tau} = k_1c_A - k_2c_B = k_1(a-x) - k_2(x-y),$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей первой и второй стадий реакции; a – начальная концентрация исходного вещества A ; c_A и c_B – текущие концентрации веществ A и B ; x и y – концентрации веществ A и B , подвергшиеся превращению к моменту времени τ .

Определить концентрацию промежуточного вещества B достаточно сложно, поскольку суммарная скорость его образования равна алгебраической сумме скоростей образования вещества B в первой стадии и расходования его во второй стадии. Изменения концентраций участников последовательной реакции приведены на рис. 5.2.

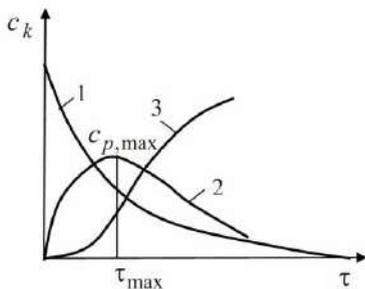


Рис. 5.2. Кинетические кривые зависимости от времени концентрации 1 – исходного вещества; 2 – промежуточного вещества; 3 – продукта реакции.

На кинетической кривой 3 (рис. 5.2) имеется максимум, соответствующий так называемому *времени индукции*. В этот период происходит накопление промежуточного продукта, скорость второй стадии не высокая, и конечный продукт в реакционной смеси практически отсутствует.

Если константы скоростей первой и второй стадий реакции сильно различаются, то описывать скорость всего процесса можно по скорости наиболее медленной стадии. Если в выражение для скорости сложного химического процесса входит константа скорости только одной стадии, то эта *стадия* называется *лимитирующей*.

5.4. Влияние температуры на константу скорости реакции

Скорость большинства гомогенных химических реакции увеличивается в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10 градусов (*правило Вант Гоффа*).

Зависимость константы скорости одностадийной необратимой реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = B e^{-E/RT},$$

где B – постоянная; E – энергия активации реакции.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса имеет вид

$$\ln k = \ln B - \frac{E}{RT}. \quad (5.24)$$

Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию. Энергию активации обычно относят к 1 моль вещества. Из уравнения (5.24) следует, что между логарифмом константы скорости реакции и обратной температурой существует линейная зависимость.

В дифференциальной форме уравнение Аррениуса имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \quad (5.25)$$

Это соотношение позволяет установить связь между энергиями активации прямой и обратной реакций и изменением энтальпии (или внутренней энергии). Константу равновесия K выражают через отношение констант скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций и подставляют в уравнении изобары реакции:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

С учетом (5.25) получают (рис. 5.3), что тепловой эффект реакции равен разности между энергиями активации прямой и обратной реакции:

$$E_1 - E_2 = \Delta H.$$

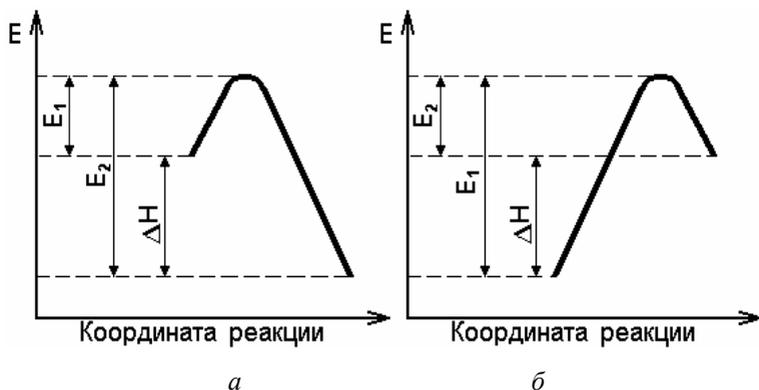


Рис. 5.3. Соотношения между энергиями активации прямой E_1 и обратной E_2 реакций и изменением энтальпии: а – экзотермическая реакция; б – эндотермическая реакция

Энергия активации может быть рассчитана с использованием зависимости $\ln k = f(1/T)$ по выражению

$$E = -R \operatorname{tg} \alpha ,$$

где $\operatorname{tg} \alpha$ – угловой коэффициент линейного уравнения (5.24).

Для оценки энергии активации и определения константы скорости при различных температурах может быть использована интегральная форма уравнения (5.25) выражение:

$$E = \frac{RT_1 T_2 \ln(k_1/k_2)}{T_2 - T_1}, \quad (5.26)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

5.5. Катализ

Катализом называется изменение скорости реакции под действием веществ, которые в конце процесса остаются химически неизменными. Такие вещества называются *катализаторами*.

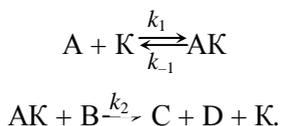
Различают два типа каталитических процессов: гомогенный катализ (катализатор и реакционная смесь находятся в одной фазе) и гетерогенный катализ (катализатор находится в виде самостоя-

тельной фазы, и реакция протекает на поверхности этой фазы). Кроме того, выделяют ферментативный катализ, занимающий промежуточное (микрорегетерогенное) положение между гомогенным и гетерогенным катализом

Общим для каталитических процессов является то, что катализаторы не изменяют положения равновесия, а лишь ускоряют или замедляют достижение его. Скорость реакции увеличивается в результате снижения энергии активации. При этом в одинаковом направлении изменяется скорость как прямой, так и обратной реакции.

Механизм действия катализатора обычно заключается в образовании промежуточных соединений с одним из участвующих в реакции веществ. Далее это промежуточное соединение реагирует с образованием конечных продуктов и свободного катализатора. Если энергия активации каждой из стадий меньше энергии активации реакции, идущей без катализатора, то процесс ускоряется.

Гомогенный катализ. Простейшая схема гомогенного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса катализатора (K) с одним из реагирующих веществ (A) и превращение этого комплекса (AK) в продукты реакции (D) с высвобождением катализатора:



Применение к этой схеме условия $k_2 \gg k_1$ можно выразить скорость реакции через концентрации реагентов и катализатора:

$$w = \frac{dc}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_A c_B}{k_1 + k_2 c_B} c_K.$$

Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций.

Многие гомогенные реакции катализируются кислотами или основаниями. Реакции, катализируемые H^+ или OH^- , относят

к специфичному кислотному или основному катализу. Константа скорости кислотно-основного катализа (k) находится в связи с константой диссоциации катализатора (K_0):

$$k = aK_0^b$$

(a и b – коэффициенты, причем $0 < b < 1$).

Гетерогенный катализ. В каталитических реакциях, протекающих на поверхностях твердого катализатора, можно выделить пять основных стадий: 1) диффузия вещества к поверхности катализатора; 2) адсорбция вещества; 3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое; 4) десорбция продуктов с поверхности; 5) диффузия продуктов реакции с поверхности в объем. Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий. Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция-десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры.

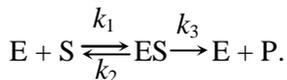
Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой:



Важным свойством катализаторов является избирательность их действия. Это означает, что для одних и тех же исходных веществ данный катализатор увеличивает скорость только одной из возможных реакций и не влияет на скорость других реакций. Большое значение для активности катализатора имеют свойства поверхности, в частности величина ее площади, химический состав поверхностного слоя, его структура.

Ферментативный катализ. Каталитические реакции, протекающие под действием веществ белковой природы – ферментов, имеют исключительное значение в биологических реакциях.

Для описания кинетики ферментативных реакций типа:



Используют уравнение Михаэлиса - Ментен:

$$w = \frac{dc_p}{dt} = \frac{w_{\max} c_s}{c_s + K_M},$$

полученное методом стационарных концентраций, при условии, что реакция имеет первый порядок по ферменту. Физический смысл величины w_{\max} заключается в том, что при больших концентрациях исходного вещества весь катализатор входит в состав промежуточного соединения и концентрация достигает предельного значения $c_{E,0}$, следовательно и скорость достигает максимального значения: $w_{\max} = k_3 c_{E,0}$. Величина $K_M = (k_2 + k_3)/k_1$ называется константой Михаэлиса и может быть определена как концентрация исходного вещества, при которой скорость составляет половину максимальной.

Лабораторная работа № 12.

Кинетика реакции йодирования ацетона

Цель работы: экспериментальное определение константы скорости реакции йодирования ацетона.

Реактивы: раствор йода в 4 %-ном KI, раствор соляной кислоты HCl с концентрацией 1 моль/дм³, ацетон, раствор тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ с концентрацией 0,01 моль/дм³, раствор NaHCO₃ с концентрацией 0,1 моль/дм³.

Теоретические сведения

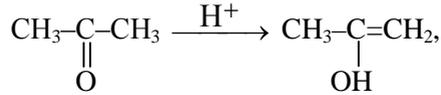
Формальное описание кинетики химических реакций сводится к решению уравнения (5.3), выражающего основной закон химической кинетики. Решение уравнения (5.3) позволяет рассчитать состав реакционной смеси в любой момент времени и определить порядок и константу скорости реакции.

Реакция йодирования ацетона является каталитической и протекает в кислой среде согласно уравнению:

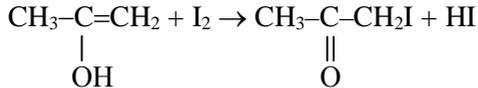


Экспериментально установлено, что процесс йодирования ацетона включает две последовательные стадии:

1) енолизация ацетона



2) взаимодействие йода с енольной формой ацетона



Первая реакция протекает медленно, вторая быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса йодирования ацетона $-dc_{\text{ац}}/d\tau$ определяется скоростью енолизации, как наиболее медленной из двух последовательных стадий – лимитирующей стадией. Тогда, закон действующих масс для этой реакции имеет вид:

$$-\frac{dc_{\text{ац}}}{d\tau} = kc_{\text{ац}}c_{\text{H}^+}, \quad (5.27)$$

где $c_{\text{ац}}, c_{\text{H}^+}$ – текущие концентрации реагирующих веществ.

Скорость этой реакции пропорциональна концентрации ионов водорода c_{H^+} и ацетона $c_{\text{ац}}$, реакция имеет второй порядок.

Поскольку концентрации ионов водорода c_{H^+} и ацетона $c_{\text{ац}}$ неодинаковы, необходимо ввести переменную c_x – концентрацию ацетона, подвергшегося превращению за время τ . Тогда уравнение (5.27) запишется:

$$\frac{dc_x}{d\tau} = k(c_{\text{ац}}^0 - c_x)(c_{\text{H}^+}^0 + c_x), \quad (5.28)$$

где

$$c_{\text{ац}} = c_{\text{ац}}^0 - c_x,$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+}^0 + c_x,$$

$c_{\text{ац}}^0$ и $c_{\text{H}^+}^0$ – начальные концентрации ацетона и кислоты в реакционной смеси соответственно, моль/дм³.

Интегрирование уравнения (5.28) позволяет получить выражение для константы скорости реакции йодирования ацетона:

$$k = \frac{1}{\tau \cdot (c_{\text{ац}}^0 + c_{\text{H}^+}^0)} \ln \frac{c_{\text{ац}}^0 \cdot (c_{\text{H}^+}^0 + c_x)}{c_{\text{H}^+}^0 \cdot (c_{\text{ац}}^0 - c_x)} \quad (5.29)$$

Поскольку вещества вступают в реакцию в эквивалентных соотношениях, в соответствии с уравнением реакции йодирования ацетона c_x равна приращению концентрации йодоводорода и уменьшению концентрации йода.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить реакционную смесь. Для этого в мерную колбу на 100 см³ налить 10 см³ раствора I₂ с концентрацией $c(1/2 \text{ I}_2) = 0,1$ моль/дм³ (в растворе иодида калия с массовой долей KI 4 %), 10 см³ раствора HCl с концентрацией 1 моль/дм³ и дистиллированную воду, оставив до метки незаполненным небольшой объем для ацетона.

2. Внести в колбу последний компонент реакционной смеси – ацетон (объем ацетона $V_{\text{ац}}$ указывается преподавателем). *Внимание, сразу после внесения ацетона включить секундомер!* Время внесения ацетона – это время начала реакции ($\tau = 0$). После добавления ацетона содержимое колбы быстро довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать.

3. Сразу же после перемешивания отобрать пипеткой первую пробу 10 см³. Время отбора пробы записать в таблицу. Пробу внести в колбу для титрования, содержащую 10 см³ раствора NaHCO₃ концентрацией 0,1 моль/дм³ (для нейтрализации кислоты и остановки реакции в колбе для титрования).

4. В пробе определить концентрацию йода титрованием раствором Na₂S₂O₃ с концентрацией $c(1/2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01$ моль/дм³ до соломенно-желтой окраски, добавить 2-3 капли раствора крахмала и продолжать титровать до полного обесцвечивания

титруемого раствора. Записать в таблицу объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование.

5. Через 5-10 мин (в зависимости от начального объема ацетона и раствора соляной кислоты) отобрать вторую (и далее последующие) пробы. Время отбора каждой пробы фиксировать по секундомеру и записывать в таблицу. В каждой пробе определить концентрацию йода (см. п. 4). Общее количество анализируемых проб составляет 5 - 8 и уточняется ходом убыли концентрации йода в реакционной смеси.

6. Результаты эксперимента записать в табл. 5.3.

Обработка опытных данных

1. Построить линейный график зависимости $V_\tau = f(\tau)$ и экстраполицией в точку $\tau = 0$ определить объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, соответствующий израсходованному на титрование пробы, взятой непосредственно после внесения ацетона в колбу с реакционной средой V_0 . (Экспериментально определить V_0 невозможно, поэтому его значение уточняется графической экстраполяцией.)

2. Рассчитать убыль концентрации ацетона (c_x , моль/дм³), подвергшегося превращению за время τ . Согласно уравнению химической реакции изменение концентрации ацетона равно изменению концентрации йода, поэтому c_x рассчитываем по уравнению:

$$c_x = \frac{V_0 - V_\tau}{V_{\text{пр}}} \cdot \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2}, \quad (5.30)$$

где V_τ – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованной на титрование пробы, взятой через τ мин от начала реакции, см³; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, взятой для титрования, см³; $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/дм³.

Результаты расчетов записать в табл. 5.3.

3. Рассчитать начальные концентрации исходных веществ – соляной кислоты:

$$c_{\text{H}^+}^0 = c_{\text{HCl}} \cdot \frac{V_{\text{HCl}}}{V_k}, \quad (5.31)$$

где c_{HCl} – концентрация соляной кислоты, используемой для приготовления реакционной смеси, моль/дм³; V_{HCl} – объем кислоты, взятой для реакции см³; V_k – объем реакционной смеси (объем мерной колбы), см³;

– ацетона:

$$c_{\text{ац}}^0 = \frac{V_{\text{ац}} \rho_{\text{ац}}}{M \cdot V_k}, \quad (5.32)$$

где $V_{\text{ац}}$ – объем ацетона, взятого для приготовления реакционной смеси, см³; $\rho_{\text{ац}}$ – плотность ацетона, кг/м³; M – молярная масса ацетона, г/моль.

4. Вычислить константу скорости для каждой экспериментальной точки по уравнению (5.29). Результаты расчетов записать в табл. 5.3.

Таблица 5.3

№ пробы	Время от начала реакции τ , мин	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшего на титрование пробы, V_τ , см ³	Убыль концентрации ацетона c_x , моль/дм ³	Константа скорости реакции k , дм ³ /(моль·мин)

5. Рассчитать среднее значение константы скорости реакции йодирования ацетона, предварительно оценив отклонение каждой рассчитанной константы от предполагаемого среднестатистического значения этой величины.

6. Определить энергию активации по уравнению (5.26). Константу скорости k_2 при температуре T_2 взять из справочника.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое скорость химической реакции, константа скорости и кинетический порядок реакции?
2. Привести уравнение скорости химической реакции второго порядка в дифференциальном и интегральном виде.
3. Описать механизм реакции йодирования ацетона. По какому веществу ведется наблюдение за скоростью реакции йодирования ацетона?

4. Получить кинетическое уравнение скорости реакции йодирования ацетона и его решение, учитывающее особенности механизма реакции.
5. Описать экспериментальную методику изучения кинетики реакции йодирования ацетона.

Лабораторная работа № 13.

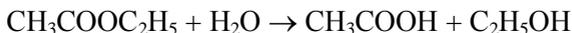
Кинетика реакции гидролиза этилацетата в кислой среде

Цель работы: экспериментальное определение константы скорости реакции гидролиза этилацетата в кислой среде.

Реактивы: этилацетат (уксусноэтиловый эфир), раствор HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³ и 0,5 моль/дм³, раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм³, индикатор раствор фенолфталеина.

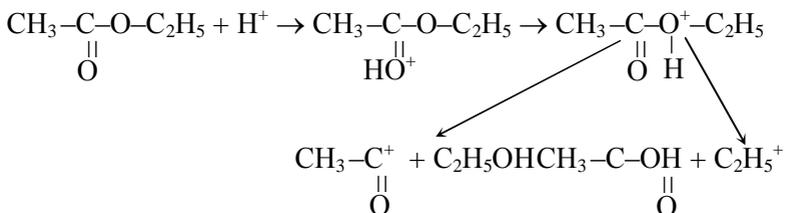
Теоретические сведения

В разбавленных растворах гидролиз эфира согласно реакции



протекает крайне медленно. Концентрация воды в этом случае постоянна, поэтому скорость этого процесса будет зависеть только от концентрации эфира. Ионы H⁺ и OH⁻ катализируют процесс. Поскольку в результате реакции образуется кислота, то в присутствии ионов H⁺ гидролиз является автокаталитическим процессом, что усложняет течение реакции. Однако, если концентрация H⁺ велика, то увеличение концентрации кислоты будет относительно небольшим. Поэтому реакцию проводят при высокой концентрации сильной кислоты.

Реакцию гидролиза этилацетата в кислой среде можно представить следующим образом:



На первой стадии образуется карбкатион, существующий в двух таутомерных формах. Распад карбкатиона может протекать как по мономолекулярному, так и по бимолекулярному механизму. В первом случае скорость процесса определяется концентрацией вещества, имеющегося в недостатке. Поэтому можно считать, что гидролиз эфира в кислой среде является мономолекулярной реакцией и может быть описан кинетическими уравнениями первого порядка (5.7) и (5.8).

Количество вступившего в реакцию эфира пропорционально количеству образовавшейся кислоты, которое, в свою очередь, пропорционально расходу щелочи на титрование пробы реакционной смеси.

С учетом сказанного уравнение (5.7) будет иметь вид

$$-d(V_{\infty} - V_{\tau})/d\tau = k(V_{\infty} - V_{\tau})^n$$

или
$$dV_{\tau}/d\tau = k(V_{\infty} - V_{\tau})^n, \quad (5.33)$$

где V_{∞} – объем щелочи, пошедшей на титрование пробы при полном гидролизе эфира; V_{τ} – объем щелочи, пошедшей на титрование пробы в момент времени τ .

В логарифмической форме уравнение (5.33) примет вид линейной зависимости

$$\ln(dV_{\tau}/d\tau) = \ln k + n \ln(V_{\infty} - V_{\tau}). \quad (5.34)$$

После интегрирования уравнение (5.34) в пределах от начала реакции ($\tau = 0, V_0$) до момента времени τ , соответствующего V_{τ} , примет вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{V_{\infty} - V_0}{V_{\infty} - V_{\tau}}, \quad (5.35)$$

позволяющий рассчитать константу скорости реакции гидролиза этилацетата в кислой среде.

Порядок выполнения работы

1. В колбу вместимостью 100 см³ налить 50 см³ раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³, присоединить ее к обратному холодильнику и поставить в термостат, температура которого зада-

ется преподавателем. Если опыт проводится при комнатной температуре (20 ± 5) °С, колбу закрыть пробкой и оставить на лабораторном столе.

2. В другую колбу налить 50 см^3 раствора HCl концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$ и 2 см^3 этилацетата. Колбу с реакционной смесью присоединить к обратному холодильнику и поместить в термостат на 1,5-2 ч при температуре 60-70 °С.

3. Через 10-15 мин в первую колбу добавить 2 см^3 этилацетата (если колба помещена в термостат), отметить время начала реакции, быстро перемешать содержимое колбы и отобрать 2 см^3 реакционной смеси для анализа. Колбу с реакционной смесью вернуть в термостат. Пробу влить в колбу для титрования с $10-15 \text{ см}^3$ холодной дистиллированной воды, и титровать раствором NaOH с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 10-15 с. Объем щелочи, пошедшей на титрование первой пробы, соответствует V_0 .

4. Количество и интервал отбора последующих проб задаются преподавателем. Последней титровать пробу реакционной смеси, выдержанной при заданной температуре в течение 1,5-2 ч. Объем щелочи, пошедшей на титрование этой пробы – V_∞ .

Полученные результаты внести в табл. 5.4.

Таблица 5.4

№ пробы	Время от начала реакции τ , мин	Объем раствора NaOH, пошедший на титрование пробы V_τ , см^3	Константа скорости реакции k
	0		
1			

Обработка опытных данных

1. Рассчитать по уравнению (5.35) константу скорости для каждой экспериментальной точки. Найти среднее значение константы скорости, записать ее размерность.

2. Вычислить энергию активации по уравнению (5.26), используя константы скорости при двух температурах.

Полученные результаты внести в табл. 5.4.

Контрольные вопросы и задания

1. Что изучает кинетика? Дать определение средней и истинной скорости химической реакции.
2. Дать определение понятий "порядок реакции по веществу" и "кинетический порядок реакции".
3. Объяснить термин "молекулярность" реакции.
4. Каков физический смысл константы скорости реакции? Какова ее размерность?
5. Кинетика необратимых реакций первого порядка.
6. Получить выражение скорости химической реакции гидролиза этилацетата через концентрации реагирующих веществ. Указать единицу измерения скорости реакции.
7. Привести примеры, характеризующие основные типы механизмов каталитических реакций. Объяснить роль катализатора в увеличении скорости химической реакции.
8. Описать кинетическое исследование реакции гидролиза этилацетата.

Лабораторная работа № 14.

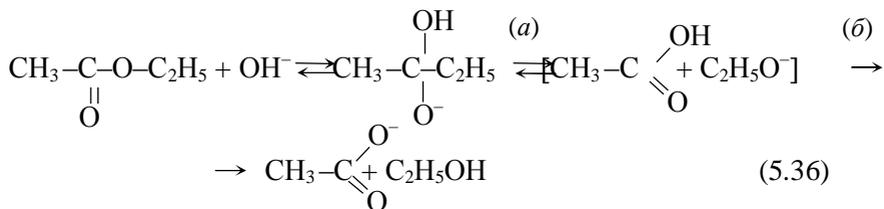
Кинетика реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде

Цель работы: экспериментальное определение константы скорости реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде.

Реактивы: этилацетат, раствор HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³, раствор NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм³, индикатор раствор фенолфталеина.

Теоретические сведения

Щелочной гидролиз эфиров – бимолекулярная реакция.



Щелочной гидролиз необратим из-за необратимости стадии (б) реакции (5.36). Данный тип реакции отвечает случаю $A + B \rightarrow \text{продукты}$, кинетически подчиняющийся уравнениям (5.13) и (5.14).

Количество вступившего в реакцию эфира пропорционально убыли ионов OH^- , которое, в свою очередь, пропорционально объему кислоты, пошедшей на титрование пробы реакционной смеси.

С учетом вышесказанного уравнение (5.14) запишется:

$$k = \frac{V_{\text{пр}}}{c_{\kappa}^{\circ} V_{\infty} \tau} \cdot \ln \frac{V_{\tau}(V_0 - V_{\infty})}{V_0(V_{\tau} - V_{\infty})}, \quad (5.37)$$

где c_{κ}° – начальная концентрации кислоты в реакционной смеси, моль/дм³; $V_0, V_{\tau}, V_{\infty}$ – объем щелочи, пошедшей на титрование пробы в начальный момент времени, в момент времени τ и при полном гидролизе эфира соответственно, см³; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, см³.

Порядок выполнения работы

1. В колбу вместимостью 100 см³ налить 50 см³ раствора NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм³, присоединить ее к обратному холодильнику и поставить в термостат, температура которого задается преподавателем. Если опыт проводится при комнатной температуре (20±5) °С, колбу закрыть пробкой и оставить на лабораторном столе.

2. В другую колбу налить 50 см³ раствора NaOH с концентрацией 0,5 моль/дм³ и 2 см³ этилацетата. Колбу с реакционной смесью присоединить к обратному холодильнику и поместить в термостат на 1,5 - 2 ч при температуре 60 - 70 °С.

3. Через 10-15 мин в первую колбу добавить 2 см³ этилацетата (если колба помещена в термостат), отметить время начала реакции, быстро перемешать содержимое колбы и отобрать 2 см³ реакционной смеси для анализа. Колбу с реакционной смесью вернуть в термостат. Пробу влить в колбу для титрования с 15 см³ холодной дистиллированной воды и титровать раствором HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³ в присутствии фе-

нолфталеина до исчезновения розовой окраски. Объем кислоты, пошедшей на титрование первой пробы, соответствует V_0 .

4. Количество и интервал отбора последующих проб задаются преподавателем. Последней титровать пробу реакционной смеси, выдержанной при заданной температуре в течение 1,5-2 ч. Объем кислоты, пошедшей на титрование этой пробы – V_∞ .

Обработка опытных данных

1. Рассчитать по уравнению (5.37) константу скорости для каждой экспериментальной пробы. Найти среднее значение константы скорости.

2. Вычислить энергию активации по уравнению (5.26), используя константы скорости при двух температурах. Экспериментальные и рассчитанные данные записать в табл. 5.5.

Таблица 5.5

№ пробы	Время от начала реакции τ , мин	Объем HCl, пошедший на титрование пробы V_τ , см ³	Константа скорости реакции k

Экспериментальные данные можно обработать графически с помощью линейной формы уравнения (5.37) вида:

$$\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} = \ln \frac{V_0}{V_0 - V_\infty} + k \frac{c_K^0 V_\infty}{V_{пр}} \tau . \quad (5.38)$$

Построить график в координатах $\ln \frac{V_\tau}{V_\tau - V_\infty} = f(\tau)$, и найти константу скорости по угловому коэффициенту линейного уравнения (5.38).

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается различие понятий «порядок» и «молекулярность» химической реакции? В каком случае эти величины равны?

- Доказать, что при переменном объеме скорость реакции не равна производной концентрации по времени. Привести пример изменения концентрации без протекания химической реакции.
- От каких параметров зависит константа скорости реакции?
- В каких формах может проявляться каталитическое действие в реакционном процессе?
- Привести кинетические уравнения второго порядка в общем виде и для реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде.

Лабораторная работа № 15.

Кинетика реакции инверсии сахарозы

Цель работы: определение константы скорости инверсии сахарозы.

Реактивы: растворы HCl (табл. 5.6); сахароза, дистиллированная вода.

Теоретические сведения

Гидролитическое расщепление сахарозы на глюкозу и фруктозу называется инверсией сахарозы, она протекает по реакции:



Реакция имеет первый порядок, следовательно, ее константа скорости k может быть рассчитана по уравнению (5.8).

Сахароза и продукты ее разложения являются оптически активными веществами, способными изменять положение плоскости поляризации проходящего через них света. Так как различные концентрации сахарозы пропорциональны соответствующим углам вращения плоскости поляризации, то из выражения (5.8) справедливо уравнение:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{(\alpha_0 - \alpha_\infty)}{(\alpha_0 - \alpha_\infty) - (\alpha_0 - \alpha_t)} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}, \quad (5.39)$$

где α_0 – угол вращения в момент начала реакции ($\tau = 0$); α_τ – угол вращения в момент времени τ ; α_∞ – угол вращения, соответствующий окончанию реакции.

В нейтральной среде скорость инверсии мала, поэтому данную реакцию проводят в кислой среде. При этом ионы водорода служат катализатором.

Порядок выполнения работы

1. Включить сахариметр, установить оранжевый светофильтр. Вращением окуляров добиться резкого изображения линии, разделяющей поле зрения, а также шкалы с нониусом. Установить состояние полутени и проверить нулевое положение шкалы.

2. Приготовить раствор с массовой долей сахарозы 20 %. В четыре колбы налить по 25 см³ приготовленного раствора, затем в каждую из колб добавить по 25 см³ соляной кислоты заданной концентрации (табл. 5.6). Момент внесения кислоты отметить по часам, как начало реакции.

Таблица 5.6

№ колбы	1	2	3	4
$c_{\text{НСХ}}$, моль/дм ³	3	4	3	6
Температура опыта t , °С	20	20	20	50

3. Смеси тщательно перемешать, содержимое колб «1», «2», «3» быстро вылить в поляриметрические трубки, предварительно ополоснув их дистиллированной водой (для «4» колбы воспользоваться поляриметрической трубкой с рукавами для обогрева). Поляриметрические трубки необходимо залить до краев так, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск; покрывное стекло надвинуть сбоку, прижимая к торцу трубки (при этом в трубке не должно образовываться пузырьков воздуха). Завинтить крышку, вытереть трубку фильтровальной бумагой и поместить ее в желоб сахариметра. Реакция инверсии сахарозы протекает непосредственно в поляриметрических трубках.

4. Для определения угла вращения, соответствующего окончанию реакции, колбу «4» поместить в термостат с температурой 50 °С на 2 ч.

5. Первое определение угла вращения в реакциях соответствующих колбам «1 – 3» произвести через 3 мин после начала реакции, затем измерения проводить в следующей последовательности: 2 раза через 5 мин, 3 раза через 10 мин, 3 раза через 20 мин. Полученные результаты внести в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Температура опыта _____
 Концентрация HCl _____

№ измерения	Время от начала реакции τ	Угол вращения α_τ	$(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$	Константа скорости k

6. По окончании всех измерений те же трубки, в которых находился рабочий раствор из колб «1», «2», «3», поочередно заполнить содержимым колбы «4», охлажденным до температуры опыта, поместить трубки в сахариметр и снять показания.

Обработка опытных данных

1. Константу скорости определить по уравнению (5.39), представив его в линейной форме:

$$\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty) = \ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) - k\tau, \quad (5.40)$$

и найти свободный член $\ln(\alpha_\tau - \alpha_\infty)$ и угловой коэффициент $(-k)$. Численное значение константы скорости внести в табл. 5.7.

2. Используя уравнение Аррениуса (5.26), по значениям констант скорости при различных температурах вычислить энергию активации реакции.

Контрольные вопросы и задания

1. Что означает термин «механизм химической реакции»?
2. Сформулировать прямую задачу химической кинетики.
3. В чем состоит обратная задача химической кинетики?
4. Что такое константа скорости химической реакции? От каких параметров она зависит?

5. Влияние температуры на константу скорости химической реакции, уравнение Аррениуса.
6. Что такое молекулярность химической реакции? Перечислите кинетическую классификацию химических реакций на основе их молекулярности.
7. По какому признаку реакции разделяются на порядки? В чем отличие молекулярности реакции от порядка?
8. Что называется энергией активации реакции? Объясните ее физический смысл.

Расчетно-практическая работа № 5.

Описание кинетики химических реакций, протекающих при различных температурах

Зависимость константы скорости химических реакций от температуры определена экспериментально (табл. 5.8, X). Используя экспериментальные данные провести следующий расчет.

1. Описать экспериментальную зависимость в координатах $\ln k = f(1/T)$, используя метод построения графика или метод наименьших квадратов для получения функциональной зависимости в виде уравнения.
2. Используя уравнение (5.24) по графику или линейному уравнению определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель в указанной реакции.
3. Проанализировав размерность константы скорости реакций, определить порядок данной реакции и рассчитать период полурекции при 298 К, используя соответствующее уравнение (5.6), (5.9), (5.12) или (5.17).
4. Определить температурный коэффициент скорости реакции γ .
5. Рассчитать константу скорости реакции при температуре T , К (табл. 5.9, Y), используя уравнение (5.26) и найти через какое время при данной температуре реакция завершится на 90 %, используя кинетическое уравнение соответствующего порядка (5.5), (5.8), (5.11) или (5.16).

Таблица 5.8

Задание для выполнения РПР

X	Экспериментальные данные				
1	Реакция	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ (в газовой фазе)			
	T, K	574	550	524	497
	k, дм ³ /мин·моль	0,0856	0,0159	0,0026	0,00036
2	Реакция	$2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$ (в газовой фазе)			
	T, K	673	865	986	1165
	k, дм ³ /мин·моль	1,35	3,58	6,72	977,0
3	Реакция	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$			
	T, K	599	672	683	716
	k, дм ³ /мин·моль	0,00146	0,0568	0,0659	0,375
4	Реакция	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$			
	T, K	457	628	700	780
	k, дм ³ /мин·моль	$0,942 \cdot 10^{-6}$	$0,809 \cdot 10^{-4}$	0,0031	0,1059
5	Реакция	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$			
	T, K	552	578	593	620
	k, дм ³ /мин·моль	$0,609 \cdot 10^{-4}$	$0,376 \cdot 10^{-3}$	$0,132 \cdot 10^{-2}$	0,0273
6	Реакция	Гидролиз хлорорганического соединения в этаноле			
	T, K	273	298	308	318
	k, дм ³ /мин·моль	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$
7	Реакция	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2O_2$			
	T, K	298	288	276	260
	k, дм ³ /мин·моль	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$0,475 \cdot 10^{-3}$	$0,038 \cdot 10^{-3}$	$0,0057 \cdot 10^{-3}$
8	Реакция	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$			
	T, K	288	313	413	515
	k, дм ³ /мин·моль	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$81,5 \cdot 10^{-4}$	$12,5 \cdot 10^{-3}$	$105,8 \cdot 10^{-3}$
9	Реакция	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$			
	T, K	530	655	745	850
	k, дм ³ /мин·моль	$0,022 \cdot 10^{-2}$	$0,53 \cdot 10^{-2}$	$67,6 \cdot 10^{-2}$	$135 \cdot 10^{-2}$
0	Реакция	$PH_3 \rightarrow P_{(газ)} + 3/2 H_2$			
	T, K	953	918	873	765
	k, дм ³ /мин·моль	0,0183	0,0038	0,0005	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Таблица 5.9

Задание для выполнения РПР

Y	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T, K	988	483	1400	648	923	500	800	338	450	698

Раздел 2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия – наука, изучающая свойства и явления, происходящие в дисперсных системах. Название коллоидная химия произошло от греческого слова *κολλοιδ* - клееподобный. Термин «коллоид» ввел шотландский химик Томас Грэм в 1861 г. Им обнаружено, что некоторые вещества, например, желатина, агар-агар, кремниевая кислота, при выпаривании водного раствора не кристаллизуются, а образуют студенистые осадки. Кроме того они достаточно вязкие, обладают малой скоростью диффузии молекул через мембрану и некоторые из этих веществ обладают клеящим действием. Подобные вещества и были названы Грэмом «коллоидами». 1906-1910 гг. профессор Горного института Санкт-Петербурга П. П. фон Веймарн выдвинул фундаментальный принцип универсальности коллоидного состояния вещества: *«Коллоидное состояние не является обособленным, обусловленным какими-либо особенностями состава вещества. При определенных условиях каждое вещество может быть в коллоидном состоянии.»*

Задачи коллоидной химии – применение физико-химических законов и методов к описанию процессов, происходящих в дисперсных системах.

Предметом изучения в коллоидной химии является большинство из окружающих нас объектов, обладающих свойствами микрогетерогенной системы. Дисперсное состояние предполагает наличие в системе большой межфазной поверхности, возникающей в результате дробления одной из макрофаз на мельчайшие частицы (микрофазы) и равномерного распределения их по объему системы. Межфазная поверхность разделяет макро- или микрофазы, значительно отличающиеся по природе, поэтому в поверхностном слое возникает асимметрия межмолекулярного взаимодействия. В этой связи молекулы (частицы), находящиеся в поверхностном слое обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами в объеме фазы из-за нескомпенсированности межмолекулярных взаимодействий при контакте в поверхностном слое с частицами другой природы. В результате многие про-

цессы, происходящие в дисперсных системах, локализованы в поверхностном слое, сопровождаются понижением поверхностной энергии и называются *поверхностными явлениями*, например, адсорбция, адгезия, смачивание, образование заряда и двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности частицы дисперсной фазы и другие процессы. *Дисперсные системы* широко распространены в природе и технике. Примерами могут быть как природные объекты: нефть, атмосфера, грунт, вода в водоемах, так и созданные руками человека: лакокрасочные материалы, лекарственные препараты, моющие средства, продукты питания и так далее. В данном курсе рассматриваются в основном системы с размером частиц дисперсной фазы 10^{-9} - 10^{-7} м (1-100 нм).

Основные учебные разделы коллоидной химии, рассматриваемые в пособии: термодинамика поверхностных явлений и адсорбция; электрические свойства дисперсных систем и электрокинетические явления; устойчивость и коагуляция гидрофобных дисперсных систем; виды дисперсных систем и свойства лиофильных систем.

Коллоидная химия служит научной основой важнейших технологических процессов: технологии переработки полимеров, производство пластмасс и резин с активными высокодисперсными наполнителями, производства лакокрасочных материалов с использованием высокодисперсных пигментов, технологии различных процессов разрушения твердых, их тонкого измельчения, бурения, процессов шлифовки и полировки, технологии обработки волокон и тканей, крашения и дубления кожи, полиграфических процессов печатания, производства бумаги и картона, почти всех процессов пищевой промышленности.

Закономерности протекания поверхностных явлений и структурообразования служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, металлов, сплавов, сорбентов и катализаторов, моющих средств, фармацевтических препаратов.

Высока роль коллоидной химии в решении экологических проблем. Можно выделить две стороны этого вопроса. С одной стороны, создание методов борьбы с дисперсными загрязнениями окружающей среды. Борьба с ними предполагает познание фун-

даментальных закономерностей образования и механизмов стабилизации и разрушения таких систем. С другой стороны, использование дисперсных систем для очистки гомогенных систем. Почти все способы удаления молекул и ионов из гомогенных сред основаны на использовании дисперсных систем – тонкопористых, пленочных, волокнистых. Это различные мембраны (в том числе ионообменные), адсорбенты, поглотители, фильтры и так далее.

Исследование химических реакций и явлений в коллоидных системах: микроэмульсиях и мицеллах, тонких жидких пленках и монослоях, пенах. Подобные системы могут выполнять функции «микрореакторов», проведение процессов, в которых имеет по ряду причин существенные преимущества по сравнению с протеканием тех же процессов в макрофазах. Такой подход известен давно, пример – эмульсионная полимеризация в производстве синтетического каучука.

Тенденция последнего времени – смещение центра тяжести исследований в сторону ультрадисперсных систем, т.е. наносистем. Так, микроэмульсии с водной и углеводородной дисперсионной средой используют для проведения биохимических, электрохимических и каталитических реакций, синтеза наночастиц металлов, солей, оксидов, полупроводниковых материалов.

Создание самоорганизованных структур, каковыми являются, например, мицеллы поверхностно-активных веществ, везикулы, молекулярные структуры типа монослоев Ленгмюра–Блоджетт и др. Эта принципиальная особенность коллоидной химии сближает ее с биологией, особенно с биофизикой.

ГЛАВА 6. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

6.1. Дисперсность

Необходимым условием образования дисперсной системы является нерастворимость или ограниченная растворимость веществ, образующих систему. Рассмотрим гетерогенную двухкомпонентную систему «вода – бензол» (рис. 6.1.), в которой при дроблении (диспергировании) одной из фаз, в данном случае бензола образуется дисперсная система – эмульсия бензола в воде.

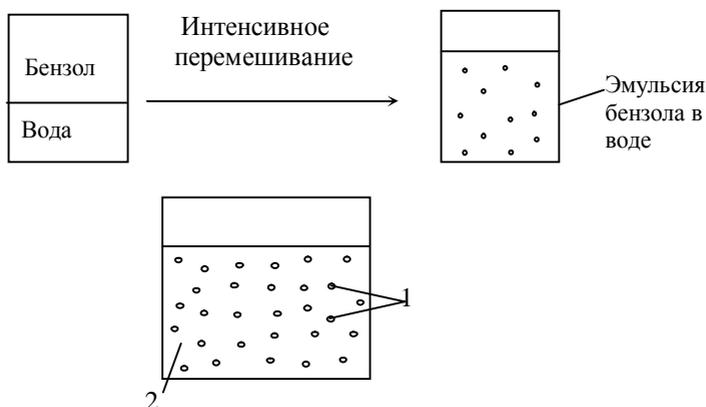


Рис. 6.1. Пример получения дисперсной системы:
1 – дисперсная фаза; 2 – дисперсионная среда

Раздробленную (прерывную) часть дисперсной системы называют *дисперсной фазой 1*, а нераздробленную (непрерывную) – *дисперсионной (сплошной) средой 2* (рис. 6.1).

Итак, *дисперсными системами* называют гетерогенные, преимущественно микрогетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном состоянии, то есть раздроблена и равномерно распределена по объему другой.

В качестве особых признаков, характерных для дисперсных систем можно выделить наличие большой и активной поверхно-

сти раздела, возникающей вследствие раздробленности одной из фаз, избыточной поверхностной энергии вызванной нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое и искривленностью поверхности. Каждое из этих свойств имеет количественные характеристики.

Дисперсность – происходит от латинского слова *disperses* (рассеянный), в современной научной терминологии характеризует величину (D), обратную характерному размеру частиц дисперсной фазы (X). Численно дисперсность часто выражается как отношение площади поверхности индивидуальной частицы s_A к ее объему V_A в виде

$$D = s_A / V_A = k/X,$$

где $s_A = k_s X^2$; $V_A = k_v X^3$; k_v, k_s – коэффициенты формы, определяющие объем и поверхность через один и тот же характерный размер частицы X ; $k = k_s / k_v$.

Параметр s_A/V_A называют поверхностно-объемным соотношением, а k – поверхностно-объемным коэффициентом формы. Для сферической частицы с характерным размером X , равным диаметру частицы, величина $k = 6$.

Удельная поверхность – площадь раздела фаз, приходящаяся на единицу массы или объема дисперсной фазы:

$$S_{уд} = \frac{s}{V}, \text{ м}^{-1} \text{ или } S_{уд} = \frac{s}{m} = \frac{s}{V\rho}, \text{ м}^2/\text{г},$$

где s, V, m, ρ – площадь, объем, масса и плотность частицы дисперсной фазы соответственно.

Например, для монодисперсной системы, в которой частицы дисперсной фазы имеют одинаковый размер и форму куба с длиной ребра a , удельная поверхность равна:

$$S_{уд} = \frac{s}{V} = \frac{6a^2}{a^3} = \frac{6}{a},$$

для частиц сферической формы радиуса r ($s = 4\pi r^2, V = 4/3\pi r^3$):

$$S_{уд} = \frac{4\pi \cdot r^2}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d},$$

в общем случае для систем, содержащих частицы произвольной формы:

$$S_{\text{уд}} = \frac{k}{X} = D.$$

Удельную поверхность полидисперсных систем, в которых частицы имеют разный размер, определяют по фракциям, предполагая, что размер частиц данной фракции одинаков. Для этого используют чаще всего метод седиментационного анализа дисперсности.

6.2. Термодинамические характеристики поверхности

В соответствии с законами химической термодинамики процессы, происходящие в дисперсных системах в изобарно-изотермических условиях, характеризуются изменением энергии Гиббса G (или при $V, T = \text{const}$, энергии Гельмгольца F). Причем данная функция зависит не только от давления, температуры, состава системы, но и от площади межфазной поверхности. Изменение полной энергии системы при данных условиях имеет вид:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, n_i, s) \text{ или } F = f(V, T, n_1, n_2, n_i, s),$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds \text{ или}$$

$$dF \leq -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma ds, \quad (6.1)$$

где S – энтропия; T – температура; p – давление; V – объем; μ_i – химический потенциал компонента; n_1, n_2, n_i – количество (моль) соответствующего компонента; σ – поверхностное натяжение межфазной поверхности; s – площадь межфазной поверхности.

Для равновесной системы типа жидкость - пар при условии, что состав системы и параметры состояния p, V, T постоянны, максимальная полезная работа, затрачиваемая на образование единицы площади поверхности $G_s, (F_s)$ характеризует *свободную поверхностную энергию*:

$$-\delta A = dF_s = \sigma ds, \text{ при } V, T = \text{const},$$

$$-\delta A = dG_s = \sigma ds, \text{ при } p, T = \text{const}. \quad (6.2)$$

Коэффициент σ (*поверхностное натяжение*) в уравнениях (6.1) и (6.2) представляет собой *удельную свободную поверхностную энергию* равную изменению термодинамического потенциала при изменении площади межфазной поверхности на единицу и постоянстве состава системы и параметров состояния (p, V, T). Размерность поверхностного натяжения: $[\sigma] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$.

$$\sigma = \left(\frac{dF}{ds} \right)_{V, T, n} = \left(\frac{dG}{ds} \right)_{p, T, n}, \quad (6.3)$$

Кроме того, поверхностное натяжение – это работа обратимого изотермического процесса, направленная на образование единицы площади межфазной поверхности при постоянных объеме или давлении. Является фактором интенсивности процессов, происходящих на межфазной поверхности.

Отношение энтропии (S) к площади межфазной поверхности (s) называют *энтропией поверхностного слоя* (S_s):

$$S_s = \frac{S}{s}.$$

Образование межфазной поверхности сопровождается увеличением энтропии ($\Delta S_s > 0$). Для обратимого процесса энтропия поверхностного слоя связана с теплотой образования поверхности по уравнению второго закона термодинамики:

$$\Delta S_s = \frac{Q_s}{T},$$

Теплотой образования единицы площади межфазной поверхности (Q_s) называют, количество теплоты, которое необходимо сообщить телу (веществу), для того, чтобы при постоянной температуре увеличить площадь его поверхности на единицу.

В соответствие с известным термодинамическим соотношением Гиббса - Гельмгольца (1.17) и (1.18), изменение энтальпии и внутренней энергии поверхности (ее избыток) выражается уравнениями:

$$\Delta H_s = \Delta G_s + T\Delta S_s. \quad (6.4)$$

$$\Delta U_s = \Delta F_s + T\Delta S_s \quad (6.5)$$

Индекс s означает приведение всех функций к единице площади поверхности.

Раздробленность дисперсной фазы вносит еще одну особенность дисперсных систем, это резкое увеличение *кривизны поверхности* частиц по сравнению с плоскостью.

Для частиц произвольной формы с площадью поверхности S и объемом V , величину $H = \pm 1/2 ds/dV$ – называют *кривизной поверхности*, знак « \pm » – характеризует тип кривизны. Положительная кривизна ($H > 0$) соответствует выпуклой поверхности, то есть центр кривизны находится внутри более плотной фазы (в объеме частицы дисперсной фазы). Отрицательная кривизна ($H < 0$) характерна для вогнутой поверхности, то есть ее центр, расположен в объеме менее плотной фазы (вне частицы дисперсной фазы). Рассмотрим пример вычисления кривизны поверхности для частиц сферической формы радиуса r , например эмульсии:

$$S = 4\pi r^2; V = 4/3 \pi r^3$$

$$H = 0,5 \cdot ds/dV = 0,5 \cdot d(4\pi r^2)/d(4/3 \pi r^3) = 8\pi r dr / 8\pi r^2 dr = 1/r. \quad (6.6)$$

Поверхностное натяжение, как сила и векторная величина, направлено тангенциально к поверхности и, если поверхность (твердая или жидкая) искривлена, равнодействующая компенсируется силой направленной перпендикулярно к поверхности в объем частицы дисперсной фазы. В результате совершается работа, которая приводит к уменьшению объема частицы на величину dV и увеличению давления внутри частицы:

$$\delta A = \Delta p dV,$$

где Δp – избыточное давление в объеме частицы.

Избыточное давление, возникающее под искривленной поверхностью раздела фаз, согласно выражению (6.6), называют *капиллярным давлением*.

Изменение поверхностной энергии системы, находящейся в равновесии, в соответствии с уравнением (6.1) при постоянных температуре и составе ($T = \text{const}$, $\sum n_i = \text{const}$) имеет вид:

$$dF_s = -\Delta p dV + \sigma ds = 0. \quad (6.7)$$

Выражая из уравнения (6.7) капиллярное давление Δp , получим закон Лапласа для капиллярного давления:

$$\Delta p = \sigma ds/dV. \quad (6.8)$$

Для частицы сферической формы с радиусом r , капиллярное давление в объеме частицы находится в прямопропорциональной зависимости от кривизны поверхности и дисперсности ($D = 1/r$):

$$\Delta p = \pm \sigma 2H = \pm \sigma 2/r = \pm 2\sigma D. \quad (6.9)$$

Согласно закону Лапласа (6.9), жидкость, ограниченная выпуклой поверхностью ($H > 0$), находится под большим давлением, чем ограниченная плоской поверхностью при тех же условиях. Примером могут служить капли жидкости в газовой фазе (аэрозоли) или в среде другой жидкости (эмульсии), жидкость под выпуклым мениском в несмачиваемом капилляре. Жидкость ограниченная вогнутой поверхностью ($H < 0$) находится под меньшим давлением, чем ограниченная плоской поверхностью, например, жидкость в смачиваемом капилляре. Чем больше дисперсность, тем выше внутреннее давление в объеме частицы, а форма капель жидкости ближе к сферической. Этот факт имеет для дисперсных систем огромное значение, так как позволяет объяснить высокую реакционную способность раздробленной фазы.

Если в системе меняется только давление, а температура, состав и площадь поверхности остаются постоянными, уравнение (6.1) преобразуется к виду:

$$dG = V dp, \text{ или} \\ \Delta G_H = V_m \Delta p = \pm \sigma H V_m = \pm 2\sigma D V_m, \quad (6.10)$$

где V_m – молярный объем индивидуального вещества, из которого состоит дисперсная фаза; ΔG_H – приращение энергии Гиббса в расчете на один моль вещества, вызванная кривизной поверхности.

Иначе говоря, в результате раздробленности одной из фаз и искривленности межфазной поверхности, последняя приобретает

дополнительный избыток поверхностной энергии, что влияет на интенсивность поверхностных явлений и создает дополнительные возможности для протекания самопроизвольных процессов. Например, на поверхности сахарной пыли, находящейся в производственной атмосфере во взвешенном состоянии с большой скоростью идет процесс окисления, в результате достаточно небольшой искры для возгорания, а высокодисперсный порошок железа в таких же условиях становится пирофорным и может самовозгораться.

6.3. Поверхностные явления

Процессы, протекающие в дисперсных системах, локализуются в поверхностном слое и сопровождаются понижением свободной поверхностной энергией. Согласно уравнениям (6.1) и (6.2) полный дифференциал от $G_s = f(s, \sigma)$ по всем переменным имеет вид:

$$dG_s \leq \sigma ds + s d\sigma . \quad (6.11)$$

Из уравнения (6.11) следует, что явления, происходящие самопроизвольно на поверхности раздела фаз сопровождаются понижением либо площади поверхности ($ds < 0$), либо поверхностного натяжения ($d\sigma < 0$).

В первом случае снижение G_s может быть реализовано за счет образования сферической и идеально гладкой поверхности, укрупнения частиц и механических процессов.

Сферические частицы по сравнению с частицами другой формы обладают минимальной поверхностью. Капли любой жидкости в отсутствие гравитации (например, в кабине космического корабля) принимают сферическую форму. Идеально гладкая поверхность образуется на границе раздела с газовой фазой. Поверхность воды в стакане всегда идеально гладкая.

Укрупнение частиц дисперсной фазы приводит к уменьшению удельной поверхности. Этот процесс называется *коагуляцией*. Коагуляция происходит, например, при слипании частиц твердой дисперсной фазы в золях и суспензиях. Слияние капель (или пузырьков) внутри подвижной дисперсионной среды

(жидкости или газа) и образование частиц большего размера называют *коалесценцией*.

Снижение G_s вследствие понижения поверхностного натяжения (σ) может быть вызвано физико-химическими, электрическими и другими процессами, происходящими на поверхности, например, к таким явлениям относят *адсорбцию*, *адгезию*, образование заряда на поверхности и как следствие *образование ДЭС*. Рассмотрим некоторые из них.

6.4. Адсорбция. Теории и уравнения адсорбции

Адсорбцией называют самопроизвольный процесс концентрирования одного из компонентов системы в поверхностном слое. Адсорбция широко используется при очистке, сушке, разделении и концентрировании жидких и газовых сред. Например, с помощью адсорбции производят очистку и осветление питьевой воды, воздуха в противогАЗах и производственных цехах. Восприятие человеком запаха и вкуса происходит в результате адсорбции молекул ароматических веществ на рецепторах носоглотки. При изучении процесса адсорбции, необходимо помнить ряд важных понятий: *адсорбент* – это вещество (чаще твердая или жидкая фаза), на поверхности которой происходит концентрирование (адсорбция) одного из компонентов раствора. Адсорбируемое вещество имеет два названия: *адсорбтив*, если оно находится в объеме фазы из которой происходит концентрирование и *адсорбат* – вещество на поверхности адсорбента. Величину адсорбции обычно выражают двумя способами.

Абсолютная адсорбция A_i – количество вещества в поверхностном слое, приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы адсорбента

$$A_i = \frac{V_i^s}{s}, \text{ моль/м}^2; A_i = \frac{V_i^s}{m}, \text{ моль/г},$$

где V_i^s – количество i -го компонента (адсорбата) в поверхностном слое; s – площадь поверхностного слоя; m – масса адсорбента.

Избыточная, или Гиббсовская адсорбция Γ_i – избыток i -го компонента в поверхностном слое по сравнению с его равновесным количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности

$$\Gamma_i = \frac{(c_i^s - c_i^v)V_s}{s} = \frac{v_i^s - v_i^v}{s}, \text{ моль/м}^2,$$

где c_i^s, c_i^v – молярная концентрация i -го компонента в поверхностном слое и объеме фазы соответственно; V_s – объем поверхностного слоя; v_i^s, v_i^v – количество i -го компонента в поверхностном слое и объеме фазы соответственно.

Если концентрация адсорбируемого вещества на поверхности значительно превышает его концентрацию в объеме, можно принять, что $\Gamma = A$.

Процесс, обратный адсорбции, переход вещества из поверхностного слоя в объем фазы, называется *десорбцией*.

В зависимости от природы адсорбционных сил различают *физическую* и *химическую (хемосорбцию) адсорбцию*. При физической адсорбции взаимодействие молекул адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, а при хемосорбции – за счет образования химических связей. Поскольку физическая адсорбция имеет большее практическое значение, в данной главе будет рассматриваться в основном этот тип адсорбции.

В зависимости от агрегатного состояния смежных фаз различают адсорбцию на границе жидкость-газ, жидкость-жидкость, твердое тело-жидкость, твердое тело-газ.

Рассмотрим адсорбцию, какого либо вещества (компонента) из раствора с точки зрения законов термодинамики, как процесс распределения компонента между объемной фазой и поверхностным слоем, например, при адсорбции на границе жидкость-газ, жидкость-жидкость, когда активности отдельных участков адсорбционного поля выравниваются. Поверхность твердых адсорбентов геометрически и химически неоднородна, поэтому для рассмотрения закономерностей адсорбции необходимо

предположить, что *поверхность адсорбента однородна* и распределение адсорбата происходит в виде *мономолекулярного слоя*.

Если поверхностный слой представить как отдельную фазу, то самопроизвольный переход i -го компонента из объема фазы в поверхностный слой характеризуется изменением химического потенциала:

$$\sum x_i d\mu_i \leq 0, \text{ или } \Delta\mu_i = \mu_i^s - \mu_i^v < 0. \quad (6.12)$$

Химический потенциал растворенного вещества в поверхностном слое и в объеме фазы неодинаков ($\mu_i^s \neq \mu_i^v$ (верхний индекс s относится к поверхности, v – к объему)). Выразив химический потенциал компонента через его термодинамическую активность:

$$\mu_i^s = (\mu_i^0)^s + RT \ln a_i^s, \quad (6.13)$$

$$\mu_i^v = (\mu_i^0)^v + RT \ln a_i^v, \quad (6.14)$$

необходимо учесть, что и активности компонента в поверхностном слое (a_i^s), и в объеме фазы (a_i^v) тоже не равны. Следовательно, равновесие может быть достигнуто только за счет перераспределения компонента между объемом и поверхностным слоем. Если природа растворенного вещества такова, что $\mu_i^s < \mu_i^v$, то $a_i^s > a_i^v$, в этом случае наблюдается самопроизвольный переход компонента в поверхностный слой, то есть адсорбция.

Вещества, которые самопроизвольно концентрируются в поверхностном слое, называют *поверхностно-активными (ПАВ)*. К таким веществам, например, относятся спирты, эфиры, органические кислоты и их соли, амины и их соли, аминокислоты и т.д.

В случае $\mu_i^s > \mu_i^v$ ($a_i^s < a_i^v$) – наблюдается самопроизвольное концентрирование растворенного вещества в объеме фазы (десорбция), такие вещества называют *поверхностно-инактивными (ПИАВ)*, например неорганические электролиты (соли, кислоты, основания).

В этой связи *адсорбцию* можно определить, как обратимый, изотермический процесс, связанный с выравниванием химического потенциала каждого компонента, в поверхностном слое и в объемах смежных фаз, приводящий к росту его концентрации на границе раздела фаз.

Величину равную разности стандартных химических потенциалов адсорбтива в поверхностном слое (μ_s^0) и объеме раствора (μ_v^0), называют *адсорбционным потенциалом или работой адсорбции*:

$$W_a^0 = - (\mu_s^0 - \mu_v^0). \quad (6.15)$$

Адсорбционный потенциал равен работе обратимого изотермического процесса переноса 1 моль компонента из объема раствора на границу раздела фаз в стандартных условиях.

Количественно величину адсорбции определяют, в зависимости от модели процесса, с использованием ряда уравнений.

Уравнение Генри. Поскольку система гетерогенная, то согласно теореме Гиббса в момент равновесия химический потенциал каждого компонента в объемной фазе и поверхностном слое должен быть одинаковым: $\mu_i^s = \mu_i^v$. Приравнивая правые части уравнений (6.13) и (6.14), используя выражение (6.15) после некоторых преобразований получим:

$$\frac{a_i^s}{a_i^v} = \exp\left(-\frac{(\mu_i^0)^s - (\mu_i^0)^v}{RT}\right) = \exp\left(\frac{W_a}{RT}\right) = K_\Gamma,$$

где K_Γ – *константа распределения адсорбирующегося вещества*, называемая *константой Генри*, величина которой не зависит от концентрации адсорбтива.

В разбавленном растворе адсорбтива $a_i = c_i$, а также при незначительном заполнении поверхности адсорбента адсорбатом, отношение равновесной концентрации компонента в объеме раствора и в адсорбционном слое стремится к постоянному значению равному K_Γ . Эту закономерность аналитически выражают в виде адсорбционного уравнения Генри:

$$\Gamma = K_\Gamma c \text{ или } A = K_\Gamma' p, \quad (6.16)$$

где p – равновесное парциальное давление адсорбирующегося газа или пара. Для идеального газа оно связано с концентрацией по уравнению Менделеева - Клапейрона: $p = cRT$ и и тогда константа Генри имеет значение: $K_\Gamma = K_\Gamma' \cdot RT$.

Закон Генри (6.16) описывает изотермы адсорбции при малых концентрациях (или давлениях) адсорбтива, демонстрируя

прямо пропорциональный характер зависимости адсорбции от концентрации (или давления) компонента в растворе. Взаимосвязь K_Γ с адсорбционным потенциалом позволяет оценивать степень химического сродства адсорбтива к адсорбенту.

Уравнение Гиббса. Если поверхность адсорбента однородная и образуется мономолекулярный адсорбционный слой, то такой тип адсорбции описывается *термодинамической адсорбционной теорией Гиббса*. В данной теории величина адсорбции связана с изменением химического потенциала компонента и способностью адсорбтива изменять поверхностное натяжение раствора:

$$d\sigma = -\sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i$$

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}. \quad (6.17)$$

Если адсорбция вещества, например, ПАВ наблюдается из разбавленного раствора, коэффициент активности адсорбтива близок к единице и активность компонента равна его концентрации, $a = c$, уравнение (6.17) преобразуется к виду:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (6.18)$$

Уравнения (6.17) и (6.18) показывают зависимость адсорбции вещества от равновесной активности или концентрации адсорбтива в растворе. Величина адсорбции зависит от температуры, концентрации и знака производной ($d\sigma/dc$). Последняя показывает зависимость поверхностного натяжения раствора от равновесной концентрации адсорбтива, а ее знак отражает интенсивность процесса.

Если $d\sigma/dc < 0$, то есть с ростом концентрации поверхностное натяжение убывает (рис. 6.2, кривая 1), тогда адсорбционный потенциал положительный ($W_a^0 > 0$) и адсорбция с ростом концентрации адсорбтива возрастает. Такая зависимость наблюдается в растворах ПАВ.

Если $d\sigma/dc > 0$, то есть с ростом концентрации поверхностное натяжение возрастает (рис. 6.2, кривая 2), тогда адсорбционный потенциал величина отрицательная ($W_a^0 < 0$) и адсорбция в этом случае не происходит, вещество накапливается в объеме раствора, что характерно для растворов ПИАВ.

В случае если $d\sigma/dc = 0$ и адсорбционный потенциал тоже равен нулю ($W_a^0 = 0$), адсорбция не происходит и поверхностное натяжение раствора не зависит от концентрации растворенного вещества. Такие вещества называют *поверхностно неактивными* (рис. 6.2, кривая 3).

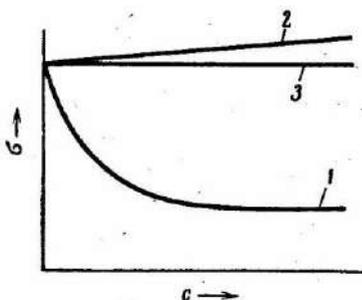


Рис. 6.2. Изотерма поверхностного натяжения: 1 — поверхностно-активного вещества; 2 — поверхностно-инактивного вещества; 3 — поверхностно-неактивного вещества

Рассмотрим изотермическую адсорбцию ПАВ из водных растворов на границе с воздухом. В этом случае адсорбция протекает самопроизвольно с большой скоростью и сопровождается понижением избытка поверхностной энергии ($d\sigma/dc < 0$), тогда в соответствии с уравнением (6.18) адсорбция с ростом концентрации монотонно возрастает. В результате наблюдается сближение адсорбированных молекул в поверхностном слое, то есть постепенное его уплотнение. Этот процесс должен в конечном итоге привести к насыщению адсорбционного слоя, которому будет отвечать некое *предельное значение адсорбции* (Γ_{\max}).

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что с увеличением концентрации ПАВ, адсорбция возрастает до насыщения поверхностного слоя (рис. 6.3). Представление о строении адсорбционных слоев получили теоретическое обоснование в работах американского ученого И. Ленгмюра (1881 – 1957).

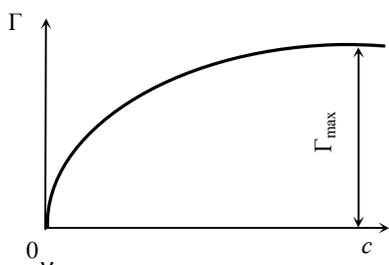


Рис. 6.3. Изотерма мономолекулярной адсорбции

Уравнение Гиббса адекватно описывает экспериментальные данные в области низких концентраций. Практическое значение уравнения Гиббса состоит в том, что с его помощью можно рассчитать адсорбцию по результатам измерения поверхностного натяжения (лабораторная работа № 18).

Уравнение Ленгмюра. Уравнение, описывающее адсорбцию газов на твердой поверхности в изотермических условиях, предложено в 1916 г. выдающимся американским ученым, лауреатом Нобелевской премии (1932) Ирвингом Ленгмюром в *теории мономолекулярной адсорбции*. При выборе модели адсорбционного процесса автором были учтены особенности, которые вызваны энергетической и физической неоднородностью твердой поверхности.

Поверхность адсорбента пористая и поэтому распределение поверхностной энергии имеет сложный вид. Наибольшая ее некомпенсированность наблюдается в пиках, возвышенностях, то есть в так называемых активных центрах (рис. 6.4).

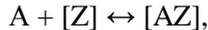


Рис. 6.4. Сечение поверхности адсорбента

В этой связи адсорбция, происходящая на твердой поверхности, локализуется в основном на активных центрах поверхности.

Автором рассматривалась модель обратимой мономолекулярной адсорбции на активных центрах однородной поверхности адсорбента, каждый из которых в энергетическом отношении равноценны и способны адсорбировать только одну молекулу адсорбата. Взаимодействия между молекулами адсорбата на поверхно-

сти не учитывались, так как они малы по сравнению с взаимодействиями адсорбат - адсорбент, последние в свою очередь рассматривались, как обратимая квазихимическая реакция:



где $[AZ]$ – локализованный адсорбционный комплекс. В результате на поверхности раздела фаз устанавливалось динамическое адсорбционно-десорбционное равновесие, при котором скорости прямого и обратного процессов равны. В конечном итоге было получено уравнение изотермы адсорбции:

$$A = A_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (6.19)$$

где A , A_{\max} – равновесная адсорбция и равновесная предельная адсорбция газа на поверхности твердого адсорбента; K – константа адсорбционного равновесия; p – равновесное парциальное давления газа. Выражение (6.19) применимо для описания адсорбции газов.

В случае адсорбции на твердом адсорбенте компонентов из растворов уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6.20)$$

где c – равновесная концентрация компонента в растворе.

Предельная адсорбция (A_{\max}) показывает максимальное количество адсорбата, приходящееся на единицу поверхности адсорбента. Эту величину называют *емкостью адсорбционного монослоя* или количеством адсорбционных центров, приходящихся на единицу площади поверхности или на единицу массы адсорбента. Из определения следует, что на величину A_{\max} влияют температура, природа и свойства поверхности (адсорбента).

Константа адсорбционного равновесия (K) в уравнении Ленгмюра характеризует степень взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем большим сродством обладает адсорбат к адсорбенту, тем больше величина константы.

Анализ экспериментально полученных изотерм адсорбции различных ПАВ показал, что все они имели одинаковую форму. В области высоких концентраций адсорбция достигает предельного, постоянного значения и на изотерме наблюдается горизонтальный участок. Вещества одного гомологического ряда имеют практически одинаковое предельное значение адсорбции (рис. 6.5). Молекулы ПАВ одного гомологического ряда независимо от длины углеводородной цепи занимают на поверхности раздела фаз одинаковую площадь (S_0), и толщина адсорбционного слоя соответствует размеру одной молекулы, то есть на поверхности формируется мономолекулярный слой адсорбата.

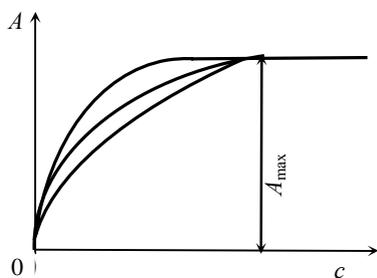


Рис. 6.5 Изотермы адсорбции ПАВ одного гомологического ряда

вид и описывает начальный участок изотермы:

$$A = A_{\max}Kc;$$

В области высоких концентраций $Kc \gg 1$ и тогда уравнение (6.20) принимает вид: $A = A_{\max}$, то есть адсорбция достигает максимального значения и перестает зависеть от концентрации адсорбтива. Таким образом, уравнение Ленгмюра описывает всю изотерму мономолекулярной адсорбции.

Изучение адсорбции веществ на различных адсорбентах показало, что кроме мономолекулярного типа, описываемого «ленгмюровскими» изотермами, может протекать полимолекулярная адсорбция, характеризующаяся так называемыми s-образными изотермами.

Уравнение БЭТ. Уравнение, адекватно описывающее полимолекулярную адсорбцию на твердых адсорбентах, предложено группой американских ученых С. Брунауэром (1903-1986), П. Эмметом (1900-1985) и Э. Теллером (1908-2003), авторами *теории полимолекулярной адсорбции* – теории БЭТ, которая развивает теорию Ленгмюра. Рассматривая адсорбцию на однородной поверхности без взаимодействий в плоскости слоя, авторами дополнительно учитываются «вертикальные» межмолекулярные взаимодействия адсорбат - адсорбат (рис. 6.6).

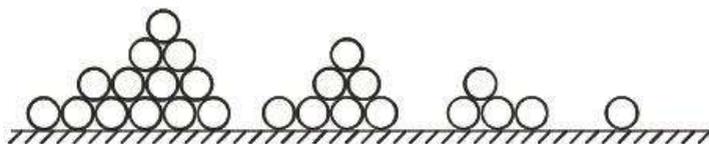
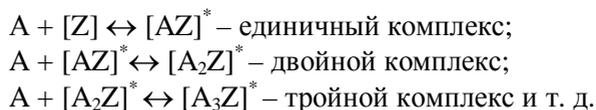


Рис. 6.6. Схема формирования полимолекулярных слоев справа налево согласно теории БЭТ

В соответствие с теорией БЭТ, при адсорбции молекулы адсорбата избыточная энергия активного центра компенсируется не полностью, образовавшийся комплекс адсорбат - адсорбент $[AZ]$ энергетически активен и способен к адсорбции следующих молекул адсорбтива. Полимолекулярную адсорбцию рассматривают, как серию квазихимических равновесных реакций образования единичных и кратных комплексов:



Согласно теории БЭТ подобная модель процесса объясняет s-образный характер зависимости адсорбции от равновесного парциального давления p_i (концентрации c_i) адсорбтива (рис. 6.7).

Кроме физико-химической модели авторами теории БЭТ предложено *уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции*, применяемое при описании адсорбции газов:

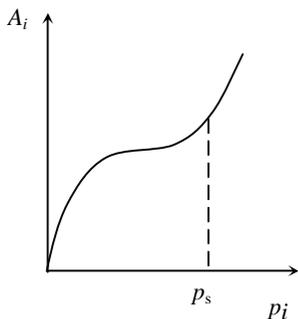


Рис. 6.7. Изотерма полимолекулярной адсорбции

$$A = \frac{A_{\infty} K' \frac{P}{P_S}}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left[1 + K' \frac{P}{P_S} - \frac{P}{P_S}\right]},$$

где p_s – давление насыщенного пара при данной температуре; p/p_s – относительное давление пара; $K' = \frac{K_p}{k_L}$, K_p – константа адсорбционного равновесия для мономолекулярного слоя; k_L – константа конденсации пара.

При малых относительных давлениях ($p/p_s \ll 1$ и $p \ll p_s$) уравнение БЭТ превращается в уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.



Рис. 6.8. Промышленная адсорбционная установка

Процесс адсорбции широко применяется в различных отраслях промышленности для очистки жидких и газовых сред (рис. 6.8), а также выделения, разделения и концентрирования веществ из многокомпонентных смесей в промышленности и лабораторной практике.

Различают полярные (силикагель, цеолиты, бентонитовые глины и проч.) и неполярные (угли) промышленные адсорбенты, применяемые для выделения соответственно полярных и неполярных веществ из различных растворов и сред.

Лабораторная работа № 16.

Адсорбция уксусной кислоты из водных растворов на активированном угле

Цель работы: получение изотермы адсорбции органической кислоты, описание изотермы уравнением Фрейндлиха; определение предельной адсорбции кислоты и удельной активной поверхности адсорбента.

Реактивы: активированный уголь, водные растворы уксусной кислоты CH_3COOH и гидроксида натрия NaOH с концентрацией $0,01 - 0,2$ моль/дм³, индикатор раствор фенолфталеин.

Теоретические сведения

Адсорбция из растворов на твердых адсорбентах имеет ряд особенностей, которые вызваны как отмечалось выше энергетической и физической неоднородностью твердой поверхности. К тому же поверхность твердых адсорбентов пористая, пронизана сетью капилляров различного диаметра, в этой связи в адсорбции участвуют не только внешняя, но и внутренняя поверхность пор адсорбента. Этот факт существенно влияет на удельную активную поверхность адсорбента.

В зависимости от природы адсорбента, адсорбтива и механизма процесса адсорбция может быть молекулярной, ионной и ионообменной.

При *молекулярной адсорбции* адсорбтивом могут быть, например, неионогенные поверхностно активные вещества (ПАВ), характерной особенностью которых, является их дифильное строение. Молекула ПАВ содержит гидрофильный (полярный) и гидрофобный (неполярный) фрагменты. К полярным относят группы содержащие элементы с большой электронной плотностью, например, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3$ и др., к неполярным – группы с слабым молекулярно-силовым полем и, соответственно, слабым сродством к полярной фазе, например, углеводородные фрагменты: $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др. Подобное строение позволяет молекуле ПАВ одновременно взаимодействовать с полярными и неполярными средами, накапливаясь самопроизвольно на границе раздела фаз, понижая при этом энергию Гиббса поверхности.

Полярные группы ПАВ, условно обозначенные «○», ориентируются в полярную фазу (водный раствор), как указано на рис. 6.9, а неполярные группы, обозначенные «—», в неполярную фазу (воздух, активированный уголь и др.). В результате на поверхности адсорбента формируется адсорбционный слой определенной структуры.

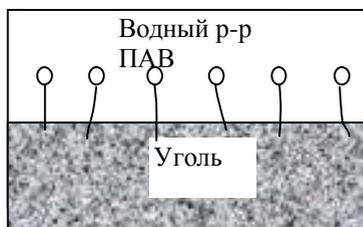


Рис. 6.9. Адсорбция дифильных молекул на поверхности активированного угля

Согласно правилу Ребиндера, *при адсорбции ПАВ разность полярностей между адсорбентом и растворителем уменьшается*. Особенность адсорбции дифильных молекул состоит в том, что образовавшийся адсорбционный слой может изменить характер поверхности. Например, в результате адсорбции ПАВ на активированном угле (рис. 6.9) поверхность адсорбента становится гидрофильной, вследствие чего уголь приобретает способность смачиваться водой.

Все полярные гидрофильные адсорбенты (силикагель, глиноземы, цеолиты) адсорбируют ПАВ и менее полярные вещества из неполярных и слабополярных жидкостей. Неполярные адсорбенты (уголь, некоторые полимерные материалы), напротив, хорошо адсорбируют ПАВ и неполярные вещества из полярных жидкостей. Таким образом, адсорбция веществ из водных растворов более эффективна на неполярных (гидрофобных), а из неводных – на полярных (гидрофильных) адсорбентах.

По истечении определенного времени в системе водный раствор ПАВ - адсорбент устанавливается адсорбционное равновесие.

Зависимость адсорбции на твердом адсорбенте из раствора от равновесной концентрации адсорбтива описывается различными уравнениями. В инженерных расчетах используют *уравнение Ленгмюра (6.20)*, но более часто эмпирическое *уравнение Фрейндлиха*

$$A = \beta c^n, \quad (6.21)$$

где β и n – эмпирические коэффициенты; c – равновесная концентрация адсорбтива.

Определив экспериментально емкость монослоя A_{\max} , можно рассчитать площадь активной поверхности, приходящейся на единицу массы адсорбента, по формуле

$$S_{\text{уд}} = A_{\max} N_A S_0, \quad (6.22)$$

где N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном адсорбционном слое, м².

Порядок выполнения работы

1. В сухие конические колбы с пробками поместить навеску угля (например, по 1,00 г). В каждую колбу с углем налить по $25 \cdot 10^{-3}$ дм³ (25 см³) растворов уксусной кислоты заданных концентраций (в интервале 0,01–0,50 моль/дм³). Провести адсорбцию при интенсивном перемешивании в течение 20 мин.

2. После установления равновесия растворы отфильтровать через складчатые бумажные фильтры.

3. Определить исходную (c_0) и равновесную (c) концентрации кислоты в растворе титриметрическим методом. Для этого отобрать из исходных растворов и из фильтратов по 10 см³ и титровать каждую пробу раствором гидроксида натрия соответствующей концентрации, в качестве индикатора использовать раствор фенолфталеина.

Обработка опытных данных

1. Рассчитать по закону эквивалентов исходную (c_0) и равновесную (c) концентрации кислоты в растворе.

2. Рассчитать удельную адсорбцию по формуле:

$$A = \frac{x}{m}, \quad (6.23)$$

где x – количество адсорбированного вещества (адсорбата), моль;
 m – масса адсорбента, г.

Количество адсорбированного из раствора вещества x вычислить по уравнению материального баланса

$$x = (c_0 - c) V,$$

где c_0, c – соответственно начальная и конечная (после адсорбции) концентрации кислоты в растворе, моль/дм³; V – объем рабочего раствора, дм³.

Полученные результаты оформить в виде табл. 6.1.

Таблица 6.1

Масса угля $m = 1$ г;

Объем рабочего раствора $V = 0,025$ дм³

Концентрация кислоты, моль/дм ³		Адсорбция A , моль/г	$\ln c$	$\ln A$	$1/c$	$1/A$
c_0	c					

3. Определить константы β и n в уравнении Фрейндлиха (6.21). Для этого необходимо привести данное уравнение к линейной форме ($y = a + bx$), прологарифмировав левую и правую части:

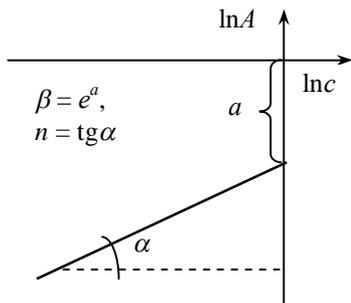


Рис. 6.10. Графическое определение констант β и n в уравнении Френдлиха

$$\ln A = \ln \beta + n \ln c,$$

где $\ln A = y$; $\ln c = x$; $\ln \beta = a$ (свободный член линейного уравнения, равный отрезку, отсекаемому прямой на оси y); n – угловой коэффициент, равный тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс (рис. 6.10).

Построить график в координатах $\ln A = f(\ln c)$ и найти константы β и n .

4. Записать уравнение Фрейндлиха в явном виде, подставив в него значения найденных констант β и n .

5. Для проверки адекватности полученной формулы и экспериментальных данных вычислить по ней значения адсорбции для пяти концентраций c из табл. 6.1. Результаты расчета по уравнению Фрейндлиха записать в табл. 6.2.

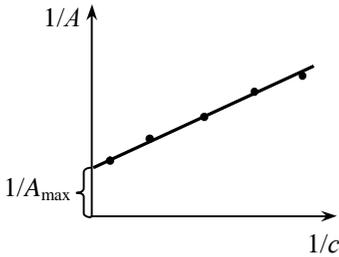
$$\beta = \text{_____}; \quad n = \text{_____}$$

Таблица 6.2

c , моль/дм ³	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20
$A_{\text{расч.}}$, моль/г					

6. Построить изотерму адсорбции $A = f(c)$ по рассчитанным данным (табл. 6.2) и на этот же график нанести экспериментальные значения адсорбции (табл. 6.1). Сделать вывод о расхождении опытных и расчетных данных.

7. Определить предельную адсорбцию A_{max} , используя формулу Ленгмюра (6.20) после приведения ее к линейному виду:



$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}} + \frac{1}{A_{\text{max}} K} \cdot \frac{1}{c}$$

Рис. 6.11. Графическое определение A_{max}

Для этого построить график в координатах $1/A = f(1/c)$ (рис. 6.11) и определить величину отрезка, отсекаемого прямой по оси $1/A$, равного $1/A_{\text{max}}$, выразить A_{max} .

8. Вычислить удельную активную поверхность угля по формуле (6.22), приняв, что $S_0 = 2,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое адсорбция? Что называют адсорбентом, адсорбатом, адсорбтивом?
2. Какими уравнениями описывается классическая изотерма адсорбции? Объясните физический смысл входящих в них величин.
3. Как определяют константы в уравнениях Фрейндлиха и Ленгмюра графическим методом?

4. Как рассчитать площадь удельной поверхности адсорбента? Какой эксперимент необходимо для этого провести? Как определить предельную адсорбцию?
5. Каковы строение и основные свойства ПАВ?
6. Приведите примеры лиофильных и лиофобных адсорбентов. Сформулируйте требования, которым должны соответствовать твердые адсорбенты.
7. Как ориентируются молекулы алифатических кислот (спиртов) при адсорбции их из водных растворов на активном угле?

Лабораторная работа № 17.

Определение поверхностной активности ПАВ

Цель работы: овладение методикой измерения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ; построение изотермы поверхностного натяжения ПАВ, определение поверхностной активности ПАВ.

Приборы и реактивы: прибор для измерения давления в пузырьке, водные растворы ПАВ (пропанол-1, бутанол-1, изоамиловый спирт и др.).

Теоретические сведения

Различие состава соприкасающихся фаз и характера молекулярных взаимодействий в этих фазах обуславливают возникновение ненасыщенного молекулярного силового поля на поверхности раздела между ними. В поверхностном слое отсутствует пространственная симметрия сил молекулярного взаимодействия. В чистой жидкости под действием молекулярных сил притяжения молекулы вытягиваются внутрь фазы.

В случае растворов ПАВ, молекулы которых самопроизвольно концентрируются в поверхностном слое ($d\sigma/dc < 0$, $W_a^0 > 0$), лиофильные (полярные) фрагменты ориентируются в полярную фазу, а лиофобные (неполярные) в неполярную фазу. Такое состояние поверхностного слоя соответствует минимальному значению свободной поверхностной энергии.

При малых концентрациях ПАВ в растворе их молекулы произвольно ориентируются в поверхностном слое (рис. 6.12, а), образуя ненасыщенный (разряженный) адсорбционный слой.

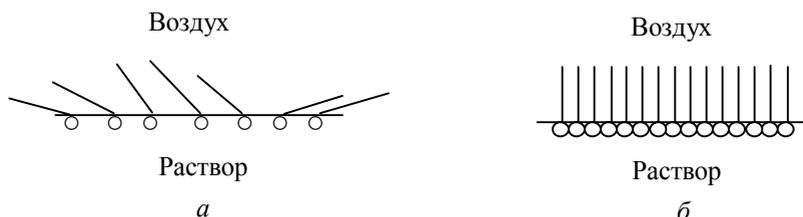


Рис. 6.12. Ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое: а – ненасыщенном, б – насыщенном

Поверхностное натяжение в этом случае монотонно убывает (рис 6.13). С увеличением концентрации поверхность заполняется молекулами ПАВ, образующими мономолекулярный адсорбционный слой с плотной упаковкой, соответствующей строгой пространственной ориентации молекул ПАВ (часть кол Ленгмюра, см. рис. 6.12, б). Поверхностное натяжение достигает минимального значения и перестает меняться, а адсорбция увеличивается и при насыщении поверхностного слоя молекулами ПАВ достигает предельного значения.

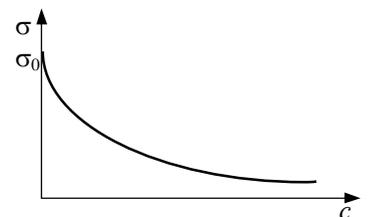


Рис. 6.13. Изотерма поверхностного натяжения (σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя)

Дальнейшее повышение концентрации ПАВ в растворе не изменяет величину адсорбции, поверхностного натяжения раствора, а также строение адсорбционного слоя.

Зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ описывает уравнение Шшиковского

$$\sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln(1 + Kc), \quad (6.24)$$

где σ_0 , σ – поверхностное натяжение растворителя и раствора соответственно; B , K – константы.

Поверхностная активность – это величина, показывающая понижение поверхностного натяжения раствора ПАВ при изменении его концентрации на единицу в области низких концентраций ПАВ ($c \rightarrow 0$):

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (6.25)$$

Поверхностная активность зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Для водных растворов поверхностная активность возрастает с уменьшением полярности молекул ПАВ. Так, у органических кислот она больше, чем у их солей. С увеличением в молекуле числа полярных групп g уменьшается. Молекулы с большим числом полярных групп являются поверхностно-инактивными.

Увеличение числа неполярных групп в молекуле ПАВ вызывает рост поверхностной активности. Экспериментально установлено, что поверхностная активность возрастает в гомологическом ряду в 3 – 3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одну группу $-\text{CH}_2$ (*правило Дюкло – Траубе*).

Отношение поверхностной активности двух ближайших гомологов называют *коэффициентом Траубе* (γ):

$$g_{n+1}/g_n = \gamma. \quad (6.26)$$

Для количественной оценки поверхностной активности применяют полуэмпирическую характеристику *гидрофильно-липофильного баланса* (ГЛБ), отражающую степень сбалансированности лиофильных (гидрофильных) и лиофобных (гидрофобных) свойств молекул ПАВ. Значения ГЛБ определяют сложением групповых чисел V_i всех групп, составляющих молекулу ПАВ (метод Дэвиса):

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum V_i. \quad (6.27)$$

Чем выше полярность группы, тем больше ее групповое число. Например, V_i группы $-\text{SO}_4\text{Na}$ составляет 38,7; группы $-\text{COOK}$ – 21,1; группы $-\text{COOH}$ – 2,1, групп $-\text{OH}$ – 1,9. Групповые числа неполярных групп имеют отрицательные значения. Напри-

мер, V_i групп $-\text{CH}_3$; $=\text{CH}_2$; $=\text{CH}-$ составляет $-0,475$, а для $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $V_i = -0,15$. Большие значения ГЛБ соответствуют гидрофильным ПАВ, малые – гидрофобным. Следует отметить, что для проявления поверхностно-активных свойств нужно, чтобы оба фрагмента молекулы были достаточно ярко выражены.

Чаще поверхностную активность ПАВ определяют дифференцированием изотермы поверхностного натяжения в области малых концентраций.

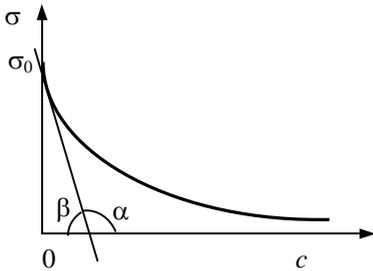


Рис. 6.14. Графическое определение поверхностной активности

Значение g может быть определено графически как тангенс угла наклона касательной к изотерме поверхностного натяжения в точке, которая соответствует σ чистого растворителя (рис. 6.14).

$$\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = -\text{tg}\alpha = \text{tg}\beta .$$

Для определения поверхностного натяжения раствора в лабораторной работе применяется метод максимального давления в пузырьке.

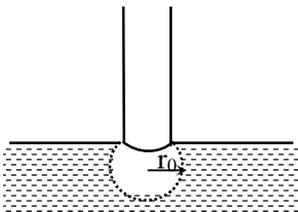


Рис. 6.15. Изменение радиуса пузырька

Он основан на продавливании пузырька газа через капилляр в объем исследуемой жидкости под действием избыточного давления. По мере роста пузырька радиус кривизны его поверхности уменьшается и достигает минимального значения, равного радиусу r_0 капилляра (рис. 6.15).

При минимальном радиусе кривизны $r = r_0$ давление в нем достигает максимального значения, которое определяется уравнением Лапласа:

$$p_{r_0} = p_\infty + \frac{2\sigma}{r_0} ,$$

где p_{r_0} – давление над изогнутой поверхностью с радиусом кривизны r_0 ; p_∞ – давление над плоской поверхностью, равное атмосферному давлению (радиус кривизны плоской поверхности равен ∞).

Если $\Delta p = p_{r_0} - p_\infty$ превышает капиллярное давление $2\sigma/r_0$, то пузырек становится неустойчивым и отрывается. Поэтому для определения поверхностного натяжения жидкости необходимо измерить максимальное давление в пузырьке, выдавливаемом из капилляра в жидкость (давление в момент отрыва пузырька). Для этого используется специальная установка, показанная на рис. 6.16.

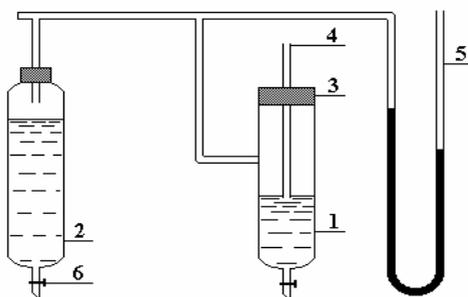


Рис. 6.16. Прибор для измерения давления в пузырьке:
 1 – сосуд с исследуемой жидкостью; 2 – водяной эжектор; 3 – пробка;
 4 – капилляр; 5 – U-образный манометр; 6 – зажим

Порядок работы на приборе следующий. Исследуемую жидкость налить в сосуд 1, который соединен с водяным эжектором 2. Пробкой 3 с капилляром 4 закрыть сосуд 1 (капилляр должен погружаться в жидкость не более чем на 1 мм). Избыточное давление в пузырьке измеряется с помощью U-образного наклонного манометра 5. Приоткрывая зажим 6 и выпуская из емкости 2 воду в ней, в сосуде 1 создать вакуум, в результате чего внешним давлением из капилляра выдавливается вначале жидкость, а затем пузырек воздуха. На манометре 5 зафиксировать положение уровней жидкости, соответствующее максимальному значению Δp , выраженному в метрах водяного столба

(Δh). Установить частоту истечения воды из емкости 30–40 капель в минуту.

Максимальное давление в пузырьке зависит не только от поверхностного натяжения жидкости, но и от радиуса капилляра, состояния кромки капилляра. Влияние этих факторов учитывается введением в формулу постоянной прибора B

$$\sigma = B \cdot \Delta h. \quad (6.28)$$

Постоянную прибора определяют измерением Δh при погружении капилляра в жидкость с известным поверхностным натяжением. В качестве такой жидкости часто используют дистиллированную воду.

Порядок выполнения работы

1. Налить в сосуд I дистиллированную воду, предварительно измерив ее температуру и погрузить капилляр в жидкость не более чем на 1 мм.

2. Медленно открыть зажим b и, регулируя скорость вытекания воды из сосуда 2 (30–40 капель в минуту), установить постоянную скорость отрыва пузырька воздуха из капилляра в сосуде I .

3. Измерить разность уровней жидкости в манометре при отрыве пузырька (максимальное значение Δh), результаты записать в табл. 6.3. Выполнить три измерения, в расчетах использовать среднюю величину.

4. Аналогично измерить Δh для серии растворов ПАВ, поочередно, начиная с раствора с минимальной концентрацией. Результаты записать в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Исследуемое вещество (ПАВ) _____

Концентрация c , моль/м ³	Показания манометра, h , м			Поверхностное натяжение σ , Дж/м ²
	h_1	h_2	Δh	
0				

Обработка опытных данных

1. Рассчитать поверхностное натяжение дистиллированной воды (σ_0 , Дж/м²) при температуре опыта по формуле:

$$\sigma_0 = (75,80 - 0,155 t) \cdot 10^{-3},$$

где t – температура, °С;

2. Вычислить постоянную прибора B , используя среднее значение трех измерений Δh для дистиллированной воды:

$$B = \sigma_0 / \Delta h.$$

3. Вычислить значения σ для растворов ПАВ с различными концентрациями по формуле (6.28), результаты расчетов записать в табл. 6.3.

2. Построить изотерму поверхностного натяжения растворов ПАВ в координатах $\sigma = f(c)$.

4. Определить графически поверхностную активность ПАВ. Для этого провести касательную к изотерме поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ в точке с координатами [$c = 0$; $\sigma = \sigma_0$] и определить тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс, как показано на рис. 6.14.

5. Сравнить поверхностную активность исследуемых ПАВ одного гомологического ряда, рассчитав для этого коэффициент Траубе по формуле (6.26).

Контрольные вопросы и задания

1. Какова особенность строения ПАВ? Почему они проявляют поверхностную активность?
2. Каковы основные свойства ПАВ?
3. Объяснить механизм образования поверхностного слоя в растворах ПАВ при низкой и высокой концентрациях.
4. Что определяет поверхностная активность? Как оценить величину поверхностной активности?
5. Как влияет строение ПАВ на поверхностную активность?
6. Как определить поверхностную активность веществ?
7. Как определить коэффициент Траубе?

Лабораторная работа № 18.
Определение адсорбции и молекулярных
характеристик поверхностно-активных веществ (ПАВ)

Цель работы: определение адсорбции ПАВ из водных растворов по данным зависимости поверхностного натяжения растворов от их концентрации; построение изотермы адсорбции и определение размеров адсорбируемой молекулы (ПАВ).

Приборы и реактивы: прибор для измерения поверхностного натяжения, водные растворы ПАВ (пропанол-1, бутанол-1, изоамиловый спирт и др.).

Теоретические сведения

Взаимосвязь адсорбции и производной $d\sigma/dc$ в уравнении Гиббса (6.17) дает возможность рассчитать величину адсорбции по экспериментальным данным зависимости поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в растворе. Для этого используют уравнение Гиббса для разбавленных растворов (6.18).

Величину $(-d\sigma/dc)$ в уравнении можно рассчитать по формуле (6.30), полученной дифференцированием эмпирического уравнения (6.29), аппроксимирующего зависимость $\sigma = f(c)$.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\beta c}, \quad (6.29)$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \beta \cdot \sigma_0 \cdot e^{-\beta c}, \quad (6.30)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; β – коэффициент уравнения, постоянная величина при постоянной температуре; c – концентрация ПАВ в растворе, моль/м³.

Уравнение (6.18) адекватно описывает экспериментальные данные в области малых концентраций ПАВ. Для количественной оценки адсорбции в более широком диапазоне изменения концентраций используют уравнение Ленгмюра (6.20) в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (6.31)$$

где Γ , Γ_{\max} – соответственно избыточная адсорбция и предельная избыточная адсорбция, моль/м²; c – равновесная концентрация ПАВ в растворе, моль/м³; K – константа адсорбционного равновесия.

Константы в уравнении (6.31) Γ_{\max} и K , можно рассчитать, если аппроксимировать экспериментальные данные линейной формой уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{K \cdot \Gamma_{\max}} \frac{1}{c},$$

где $y = 1/\Gamma$; $x = 1/c$; $1/\Gamma_{\max} = a$ (свободный член), $1/K \Gamma_{\max} = b$ (угловой коэффициент).

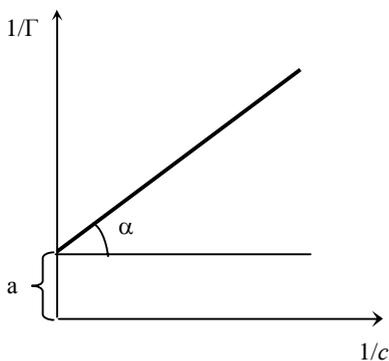


Рис. 6.17. Линейный график для определения констант в уравнении Ленгмюра

Для этого опытные данные зависимости адсорбции от равновесной концентрации адсорбтива ($\Gamma = f(c)$) представляют в графическом виде в координатах $1/\Gamma = f(1/c)$, как показано на рис. 6.17. На графике отрезок, отсекаемый прямой по оси ординат соответствует свободному члену a и тангенс угла наклона ($\text{tg } \alpha$) угловому коэффициенту b , по которым находят значения Γ_{\max} и k .

Зная предельную адсорбцию Γ_{\max} , можно рассчитать

площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ в поверхностном слое S_0 и толщину адсорбционного слоя l (длину молекулы ПАВ) по формулам:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot N_A}, \quad (6.32)$$

$$l = \frac{\Gamma_{\max} \cdot M}{\rho}, \quad (6.33)$$

где M – молярная масса ПАВ, кг/моль, ρ – плотность ПАВ, м³/кг; N_A – число Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Порядок выполнения работы

Для серии растворов ПАВ измерить поверхностное натяжение, по методике, описанной в лабораторной работе № 17, и записать результаты в табл. 6.3.

Обработка опытных данных

1. Прологарифмировав и уравнение (6.29), привести его к линейному виду:

$$\ln(\sigma_0/\sigma) = \beta \cdot c.$$

2. Построить линейный график в координатах $\ln(\sigma_0/\sigma) = \varphi(c)$ и определить угловой коэффициент (тангенс угла наклона) полученной линейной зависимости, равный коэффициенту β в уравнении (6.29).

3. Рассчитать значения производной $(-d\sigma/dc)$ при соответствующих концентрациях по формуле (6.30).

4. Вычислить адсорбцию исследуемого вещества (Γ) по уравнению Гиббса (6.18) для заданного диапазона концентраций. Результаты расчетов записать в табл. 6.4.

Таблица 6.4

c , моль/м ³	$-(d\sigma/dc)$	Адсорбция Γ , моль/м ²	$(1/\Gamma)$	$(1/c)$

5. Построить изотерму адсорбции исследуемого ПАВ, аналогично показанной на рис. 6.3.

6. Найти константы в уравнении Ленгмюра (Γ_{\max} и K) графически, для этого по экспериментальным данным (табл. 6.4.) построить график в координатах $1/\Gamma = f(1/c)$ (рис. 6.17) и определить по графику:

– свободный член $a = 1/\Gamma_{\max}$ равный отрезку, который прямая отсекает по оси ординат и выразить Γ_{\max} ;

– угловой коэффициент $b = 1/(K \cdot \Gamma_{\max})$, как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $tg\alpha$, и выразить константу K .

7. Записать уравнение Ленгмюра (6.31), подставив в него значения найденных констант Γ_{\max} и K .

8. Для проверки адекватности полученной формулы и экспериментальных данных рассчитать адсорбцию по уравнению Ленгмюра для концентраций 50, 100, 200, 250, 500 моль/м³ и результаты нанести на изотерму адсорбции (п. 5).

9. Рассчитать площадь, которую занимает молекула ПАВ в насыщенном поверхностном слое и толщину адсорбционного слоя по формулам (6.32) и (6.33).

Контрольные вопросы и задания

1. Описать строение и основные свойства ПАВ.
2. Объяснить механизм образования поверхностного слоя в растворах ПАВ.
3. Каково строение поверхностного слоя в разбавленных и концентрированных растворах ПАВ?
4. Что определяет поверхностная активность?
5. Как влияет строение ПАВ на адсорбцию?
6. Обосновать формулы для расчета площади, занимаемой молекулой ПАВ, и для длины молекулы ПАВ в насыщенном поверхностном слое.
7. Сравнить величину адсорбции Γ этанола, пропанола, бутанола, амилового спирта при малых концентрациях растворов и предельные значения адсорбции Γ_{\max} .
8. Сравнить величину адсорбции Γ уксусной (этановой), пропионовой (пропановой), масляной (бутановой), валериановой (пентановой) кислот при малых концентрациях растворов и предельные значения адсорбции Γ_{\max} .

Расчетно-практическая работа № 6.

Расчет адсорбции по изменению поверхностного натяжения растворов

Определены константы уравнения Шишковского (6.24) для водного раствора некоторого вещества (табл. 6.5, X) в области концентраций от 10 до 200 моль/м³ при температуре T (табл. 6.5, Y).

1. Рассчитать поверхностное натяжение растворов σ по уравнению Шишковского (6.24).

2. Построить изотерму поверхностного натяжения, аналогично рис. 6.13.

3. Найти поверхностную активность g вещества при температуре T двумя способами:

– графическим, как показано на рис. 6.14;

– расчетным по формуле, полученной дифференцированием уравнения Шишковского согласно определению поверхностной активности (6.25):

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{BK}{1 + Kc}.$$

4. Рассчитать предельную адсорбцию Γ_{\max} вещества при температуре T на границе водный раствор-воздух, используя связь Γ_{\max} с константой B по соотношению

$$B = \Gamma_{\max} RT.$$

5. Рассчитать адсорбцию Γ для пяти концентраций в интервале от 10 до 200 моль/м³ по уравнению Ленгмюра (6.31), в котором K имеет тоже значение, что и в уравнении Шишковского. Построить изотерму адсорбции в координатах $\Gamma = f(c)$, аналогично рис. 6.3.

6. Рассчитать площадь, занимаемую молекулой вещества в насыщенном поверхностном слое, используя уравнение (6.32).

Таблица 6.5

Задание для выполнения РПР

X	$B \cdot 10^3$, Дж/м ²	$K \cdot 10^3$, м ³ /моль	Y	$\sigma_0 \cdot 10^3$, Дж/м ²	T, К
1	14,72	10,4	1	75,49	273
2	14,08	21,8	2	75,49	273
3	14,63	18,23	3	75,49	273
4	14,81	9,75	4	72,53	293
5	12,21	12,4	5	72,53	293
6	12,61	21,5	6	72,53	293
7	12,50	7,73	7	62,80	353
8	12,72	8,43	8	62,80	353
9	12,91	8,64	9	62,80	353
0	15,70	19,72	0	62,80	353

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

7.1. Формирование на межфазной поверхности двойного электрического слоя

Образование двойного электрического слоя на межфазной поверхности происходит самопроизвольно в результате стремления системы уменьшить энергию поверхностного слоя. Термодинамическое соотношение между поверхностной и электрической энергией для изобарно изотермических условий имеет вид:

$$dG = \sigma ds + \varphi dq, \quad (7.1)$$

где σ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности; φ – электрический потенциал; q – заряд поверхности.

В выражении (7.1) σds и φdq означают изменение поверхностной и электрической энергии поверхности соответственно.

В результате преобразований выражения (7.1) получают зависимость поверхностного натяжения от потенциала поверхности, первое уравнение Липпмана:

$$d\sigma/d\varphi = -q_s. \quad (7.2)$$

В соответствие с уравнением (7.2), если знаки потенциала и плотности заряда поверхности совпадают, то поверхностное натяжение снижается с ростом потенциала. Если же их знаки противоположны, то увеличение потенциала ведет к росту поверхностного натяжения. Эти зависимости тем сильнее, чем больше абсолютное значение плотности заряда.

Если система стремится к равновесию при самопроизвольном уменьшении поверхностной энергии без подвода извне электрической энергии, то знаки заряда и потенциала двойного электрического слоя совпадают, уменьшение поверхностного натяжения сопровождается увеличением абсолютного значения электрического потенциала (рис. 7.1). Максимальное значение поверхностной энергии наблюдается при потенциале нулевого заряда ($\varphi_{н.з.}$), когда поверхность не имеет заряда.

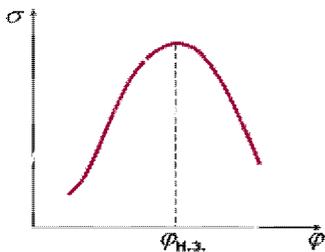


Рис. 7.1. Зависимость поверхностного натяжения от потенциала поверхности

Электрический заряд на поверхности частицы дисперсной фазы возникает в результате одного из следующих явлений: а) пространственной ориентации молекул поверхностного слоя, б) адсорбции ионов, присутствующих в дисперсионной среде, в) вследствие диссоциации молекул поверхностного слоя.

Ионы, обеспечивающие появление электрического заряда, называются *потенциалопределяющими ионами*. Вблизи поверхности раздела в дисперсионной среде концентрируются ионы противоположного знака – *противоионы*. Тонкий слой сплошной среды, прилегающий к заряженной поверхности частицы, противоионы, в котором компенсируют электрический заряд поверхности, называется *двойным электрическим слоем (ДЭС)*.

Строение ДЭС определяется тремя факторами: адсорбционными силами; электростатическим взаимодействием противоионов с заряженной поверхностью и друг с другом и тепловым (броуновским) движением ионов. Двойной электрический слой состоит из двух частей: адсорбционной и диффузионной (рис. 7.2). *Адсорбционная часть ДЭС*, тонкий слой толщиной δ_0 , в котором основную роль играют адсорбционные и электростатические взаимодействия между поверхностью и ионами в растворе у поверхности частицы дисперсной фазы. Потенциалопределяющие ионы, обладающие сродством к твердой фазе, заряжают поверхность. В соответствии с *правилом Панета и Фаянса* на кристаллической поверхности малорастворимого соединения (агрегата) адсорбируются ионы, которые способны дстраивать кристаллическую решетку и дают труднорастворимое соединение с ионами, входящими в кристалл.

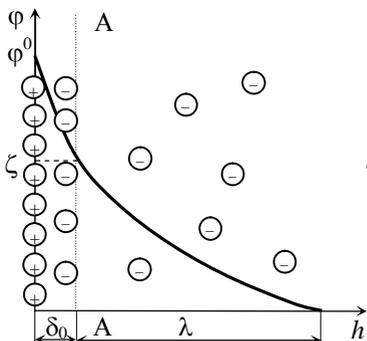


Рис. 7.2. Изменение потенциала в двойном электрическом слое:
 ϕ^0 – поверхностный потенциал;
 δ_0, λ – толщина адсорбционной и диффузионной частей ДЭС соответственно;
 А–А – плоскость скольжения;
 ζ – электрокинетический потенциал

Противоионы, находящиеся близко к поверхности, электростатически притягиваются и частично нейтрализуют заряд поверхности. С удалением от поверхности раздела в объем дисперсионной среды силы притяжения ослабевают, возрастает влияние теплового движения с тенденцией к пространственному выравниванию концентрации противоионов. В этой зоне, которая называется *диффузной частью двойного электрического слоя*, плотность противоионов уменьшается, электрический потенциал относительно сплошной среды снижается до нуля.

Дисперсная фаза и прилегающий двойной электрический слой составляют *мицеллу гидрофобного золя* (micella – уменьшительное от лат. mica – крошка, крупица).

Рассмотрим строение мицеллы на примере гидрофобного золя йодида серебра, полученного в результате реакции:



При смешении AgNO_3 и KI в эквимольном соотношении AgI выпадает в осадок. Устойчивый золь можно получить при соблюдении двух условий: растворы реагентов должны быть разбавленными и одно из реагирующих веществ присутствует в реакционной смеси в большом избытке. Ионы электролита, взятого в избытке, стабилизируют золь, так как участвуют в формировании ДЭС на поверхности частицы дисперсной фазы. *Агрегат* мицеллы образуют кристаллики малорастворимого соединения AgI размером 1–100 нм. В соответствии с правилом Панета и Фаянса

на поверхности кристалла AgI (агрегат) адсорбируются либо ионы Ag^+ , либо I^- в зависимости от того, какой из электролитов AgNO_3 или KI взят в избытке.

Для золя AgI, стабилизированного AgNO_3 (положительный золь), потенциалопределяющими ионами являются ионы серебра, а противоионами ионы NO_3^- , в этом случае мицеллярная формула золя имеет вид, показанный на рис. 7.3.

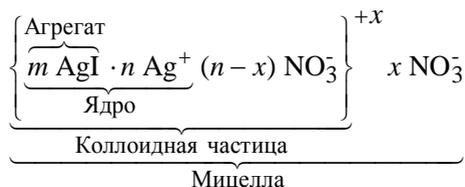


Рис. 7.3. Формула мицеллы положительно заряженного золя йодида серебра: m – количество молекул AgI, входящих в состав агрегата; n – количество потенциалопределяющих ионов; x – количество противоионов в диффузионном слое

Дисперсная фаза с потенциалопределяющими ионами составляет *ядро* мицеллы. Ядро, покрытое адгезионной пленкой среды, в которой присутствуют часть противоионов, называется *коллоидной частицей* (гранулой). В броуновском движении как единое целое участвует ядро с адгезионной пленкой сплошной среды, толщина которой соизмерима с толщиной адсорбционной части ДЭС. Коллоидная частица имеет заряд, и знак его совпадает с зарядом потенциалопределяющих ионов. Число противоионов, входящих в адсорбционный слой, определяется из условия электронейтральности мицеллы.

Плоскость, отделяющая коллоидную частицу от диффузной части ДЭС, то есть разделяющая две перемещающиеся друг относительно друга части мицеллы (рис. 7.2, плоскость А–А), называется *плоскостью скольжения* (или *плоскостью смещения*).

Разумеется, мицелла не имеет строго определенного состава. Тем не менее, ее состав можно представить условной мицеллярной формулой (рис. 7.3).

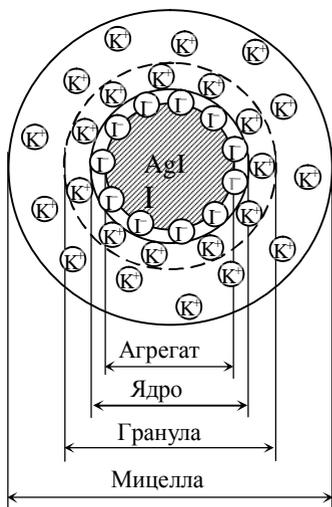


Рис. 7.4. Структура отрицательного золя AgI

Строение ДЭС или мицеллы золя иодида серебра, стабилизированного KI (отрицательного золя) можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 7.4. Потенциалопределяющими ионами в этом случае являются ионы I, противоионами – ионы K^+ .

При воздействии на золь внешнего электрического поля происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения А–А, возникающий при этом скачок потенциала называют *электрокинетическим*, или ζ -потенциалом. Величина заряда коллоидной частицы характеризуется величиной электрокинетического потенциала.

Величина электрокинетического потенциала гидрофобных зольев зависит от природы и концентрации противоионов присутствующих в составе среды.

По характеру воздействия на потенциал ядра различают *индифферентные* и *неиндифферентные* ионы (электролиты). Противоионы (электролиты), присутствие которых в системе не вызывает изменения потенциала ядра, называются *индифферентными*. С увеличением концентрации индифферентных противоионов снижается толщина диффузной части ДЭС, уменьшается величина ζ -потенциала. В *изоэлектрической точке* $\zeta = 0$.

Электролиты, вызывающие изменение потенциала ядра мицеллы, называются *неиндифферентными*. Введение их в золь может вызвать либо увеличение ζ -потенциала, если электролит содержит ионы, повышающие потенциал ядра ϕ^0 ; либо его снижение, если электролит нейтрализует заряды потенциалопределяющих ионов ядра. В этом случае возможно изменение знака электрического заряда ядра и частицы гидрофобного золя.

Величина и знак заряда ζ - потенциала, во многом определяют проявления электрокинетических явлений в лиофобных золях, а также их устойчивость.

7.2. Электрокинетические явления

Электрокинетические явления – это явления, которые возникают при воздействии электрического поля на дисперсную систему (*электрофорез, электроосмос*), а также в результате перемещения заряженных частиц дисперсной фазы или ионов дисперсионной среды относительно друг друга (*потенциал течения, потенциал седиментации*).

Несмотря на различие электрокинетических явлений, все они связаны с наличием ДЭС на частицах дисперсной фазы. Интенсивность всех электрокинетических явлений определяется значением ζ -потенциала.

Электрофорез. Если на золь воздействует внешнее электрическое поле с постоянной разностью потенциалов, то коллоидные частицы и противоионы диффузного слоя движутся к противоположно заряженным электродам. Процесс этот называется электрофорезом. Скорость движения, или *электрофоретическая скорость*, прямо пропорционально зависит от величины электрокинетического потенциала, напряженности электрического поля $H=E/L$ и диэлектрической проницаемости и обратно пропорционально – от динамической вязкости сплошной среды:

$$v = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}{\mu \cdot \psi}, \quad (7.3)$$

где v – электрофоретическая скорость; ζ – электрокинетический потенциал; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/(В·м); H – напряженности электрического поля; μ – динамическая вязкость сплошной среды, Па·с; ψ – коэффициент фактора формы частицы.

Коэффициент ψ учитывает форму частиц и их ориентацию в электрическом поле. Для шарообразных частиц $\psi = 0,66$, а для

цилиндрических, ориентированных вдоль силовых линий электрического поля, $\psi = 1$.

Скорость движения в расчете на единицу напряженности электрического поля $H = 1$ В/м называется *электрофоретической подвижностью*:

$$v_{\text{эф}} = \frac{v}{H} = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\mu \cdot \psi}.$$

Электрофоретическая подвижность зависит только от свойств дисперсной фазы и дисперсионной среды.

На подвижность коллоидной частицы оказывают влияние электрофоретический и релаксационный эффекты. Сущность *электрофоретического эффекта* (эффекта торможения) заключается в следующем. Под действием внешнего электрического поля противоионы передвигаются в направлении, противоположном движению частицы. За счет гидратации противоионы увлекают за собой окружающую их жидкость (дисперсионную среду). Это приводит к тому, что частица перемещается в направлении, противоположном движению жидкости, ее скорость уменьшается.

Релаксационный эффект вызывается нарушением симметрии ДЭС вокруг частицы при ее движении. ДЭС деформируется и отстает от частицы. В результате возникает добавочное электрическое поле, которое действует на частицу, стремясь двигать ее в обратном направлении, и тем самым влияет на скорость электрофореза.

Метод электрофореза широко используется для определения ζ -потенциала; разделения белков и других высокомолекулярных соединений, биологически активных веществ на фракции; нанесение ровных, тонких, прочных покрытий на металлические поверхности любой формы; в медицине – для разделения и анализа белков, введения лекарственных препаратов.

Электроосмос. Данное явление возникает при движении дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку под действием внешнего электрического поля.

Электроосмос обычно происходит в капиллярах и каналах пористых тел. Пусть в центр U-образной трубки (рис. 7.5, а) по-

мещена мембрана 2, представляющая собой мелкопористый стеклянный фильтр, капилляры которого заполнены электропроводящей жидкостью (водой). Рассмотрим сечение одного капилляра мембраны (рис. 7.5, б).

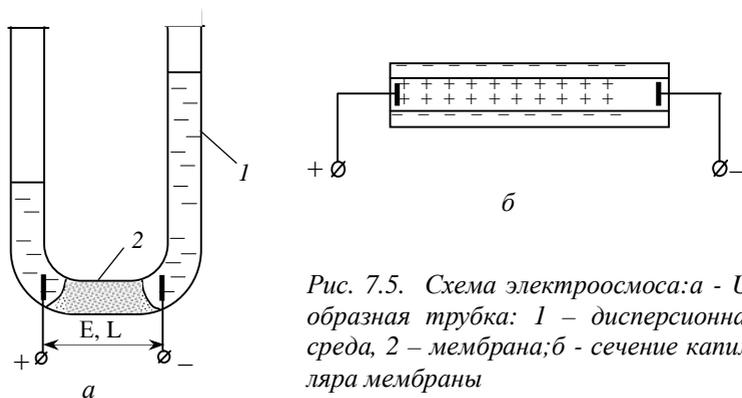
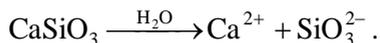


Рис. 7.5. Схема электроосмоса: а - U-образная трубка: 1 – дисперсионная среда, 2 – мембрана; б - сечение капилляра мембраны

Возникновение заряда на стенках капилляра происходит за счет диссоциации молекул поверхностного слоя:



Ионы Ca^{2+} переходят в раствор, а ионы SiO_3^{2-} связаны с кристаллической решеткой стекла и создают на поверхности капилляра отрицательный заряд, то есть являются потенциалопределяющими ионами.

Около стенок капилляра формируется ДЭС (см. рис. 7.5, б). Пленка жидкости вместе с противоионами адсорбционного слоя «прилипает» к стенке капилляра и остается неподвижной. А противоионы диффузной части ДЭС под действием внешнего электрического поля перемещаются к катоду. Противоионы гидратированы, следовательно, вместе с ними к отрицательному электроду двигается и дисперсионная среда (вода).

Таким образом, перемещение дисперсионной среды относительно стенок капилляров происходит по плоскости скольжения. В результате в левой части трубки уровень жидкости понижается, а в

правой – повышается (рис. 7.5, а). Процесс прекратится, когда гидростатическое давление достигнет величины, достаточной для того, чтобы воспрепятствовать движению противоионов.

Электроосмос применяют для обезвоживания древесины и пористых материалов: продуктов питания, сырья для пищевой промышленности (сахарных сиропов, желатина) и так далее. Влажную массу помещают между электродами, и вода в зависимости от заряда противоионов ДЭС движется к одному из них и собирается в специальной емкости.

Потенциал седиментации. Возникновение разности потенциалов при движении (седиментации) заряженных частиц в неподвижной жидкости носит название возникновения потенциала седиментации.

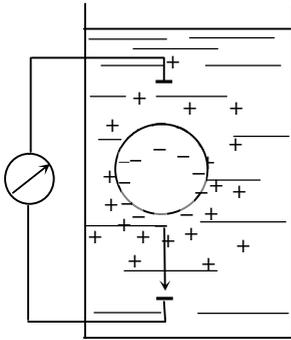


Рис. 7.6. Схема возникновения потенциала седиментации

Рассмотрим коллоидную систему, находящуюся в емкости (например, отстойник). Под действием силы тяжести частицы дисперсионной фазы оседают. Процесс оседания частиц называют *седиментацией*. При оседании частиц дисперсионная среда практически остается неподвижной. Частицы движутся совместно с потенциалопределяющими ионами и адсорбционным слоем противоионов. Их перемещение относительно жидкой дисперсионной среды происходит по границе скольжения (рис. 7.6). Это приводит к тому, что

диффузионная часть ДЭС отстает от частицы, поэтому в сплошной среде концентрируются противоионы. Чем выше уровень, тем больше концентрация противоионов. Между верхом и низом емкости возникает разность потенциалов, которую и является потенциалом седиментации (оседания).

Потенциал седиментации противоположен электрофорезу. И в том и в другом случае происходит движение коллоидных частиц. Но при электрофорезе перемещение происходит в результате взаимодействия электрического поля с избыточным зарядом

частиц, а при потенциале седиментации – в процессе оседания частиц возникает разность потенциалов.

Потенциал течения. Возникновение разности потенциалов при перемещении дисперсионной среды через капиллярно-пористую перегородку и есть явление возникновения потенциала течения. Как и в других электрокинетических явлениях, в этом

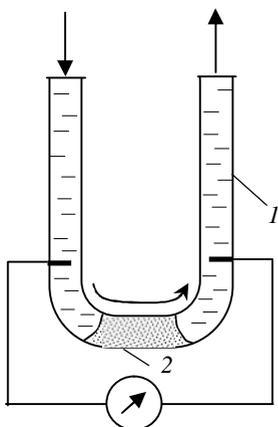


Рис. 7.7. Схема возникновения потенциала течения:

1 – дисперсионная среда;
2 – перегородка

случае перемещение жидкой дисперсионной среды относительно дисперсионной фазы происходит по плоскости скольжения. При движении жидкости под действием внешнего источника, например, насоса за нею увлекаются противоионы диффузионного слоя. В результате концентрация противоионов перед пористой перегородкой и после нее будет сильно различаться. Если по обеим сторонам пористой перегородки поместить электроды, то включенный в цепь вольтметр покажет разность потенциалов, которую называют потенциалом течения (рис. 7.7).

Потенциал течения противоположен электроосмосу. В обоих случаях происходит движение дисперсионной среды, однако в случае электроосмоса она перемещается под действием электрического поля, а в случае потенциала течения – в результате внешнего воздействия.

Потенциал течения возникает при перекачке по трубопроводам технологических растворов, жидкого топлива, и так же как потенциал седиментации может являться причиной пожаров и взрывов. Возле стенок трубопровода формируется ДЭС, диффузионная часть которого уносится вместе с перекачиваемой жидкостью. В результате концентрация противоионов в начале трубопровода снижается, а в конце увеличивается; возникает потенциал течения. Протяженность трубопроводов велика, поэтому значение потенциала может быть достаточно высоким. Потенциал течения тем выше, чем больше вязкость жидкости и расстоя-

ние между электродами и чем меньше электропроводность перекачиваемой жидкости. Например, при перекачке нефти, которая имеет низкую электропроводность и высокую вязкость, потенциал течения может достигать сотен вольт. Поэтому для предотвращения возгорания нефти необходимо принимать меры для предотвращения возникновения потенциала течения.

Лабораторная работа № 19. **Определение электрокинетического потенциала гидрофобного золя**

Цель работы: овладение методикой измерения электрофоретической скорости и определения электрокинетического потенциала гидрофобных зольей; установление знака заряда частиц золя и влияния концентрации добавляемого электролита на величину ζ -потенциала.

Реактивы: золь гидроксида железа, полученный гидролизом хлорида железа (III); водный раствор гидроксида калия с концентрацией 1 моль/м³; водный раствор хлорида калия с концентрацией 1 моль/м³ (контактная жидкость).

Теоретические сведения

Метод электрофореза широко используется для определения ζ -потенциала. Для этого измеряют электрофоретическую скорость при известной напряженности электрического поля.

Наиболее простой метод – *метод подвижной границы*, в котором скорость движения частиц при электрофорезе оценивают по перемещению границы между прозрачной контактной жидкостью и окрашенным золем, как показано на рис. 7.8. В этом методе полагают, что все частицы движутся с одинаковой скоростью. Контактная жидкость представляет собой дисперсионную среду данного золя.

Электрофоретическую скорость (v , м/с) определяют как отношение величины смещения границы раздела золь - контактная жидкость (S , м) ко времени пропускания тока (τ , с):

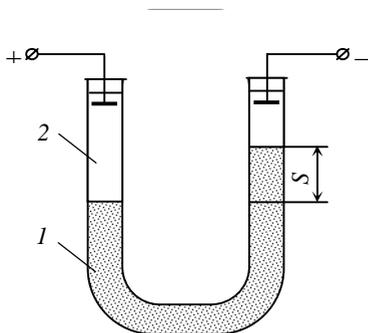


Рис. 7.8. Определение ζ -потенциала методом подвижной границы:
1 – золь, 2 – контактная жидкость

$$v = \frac{S}{\tau}. \quad (7.4)$$

Зная скорость перемещения коллоидных частиц и свойства дисперсионной среды динамическую вязкость (μ , Па·с) и диэлектрическую проницаемость (ϵ) и используя уравнение (7.3), рассчитывают ζ -потенциал по формуле:

$$\zeta = \frac{v \cdot \mu \cdot L}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot E}, \quad (7.5)$$

где v – электрофоретическая скорость, м/с; E – разность потенциалов внешнего электрического поля, В; L – расстояние между электродами, м; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Кл/(В·м).

Золь гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получают в результате реакции гидролиза хлорида железа FeCl_3 при длительном нагревании. Поскольку в растворе в избыточном количестве присутствуют ионы Fe^{3+} , коллоидная частица золя имеет положительный заряд. При введении в раствор неиндифферентного электролита KOH , происходит адсорбция ионов OH^- на агрегате и заряд ядра понижается, электрический и электрокинетический потенциалы при этом понижаются.

Порядок выполнения работы

Электрофоретическую скорость определяют на лабораторной установке, приведенной на рис. 7.9.

1. Приготовить несколько смесей золя гидроксида железа и водного раствора KOH с концентрацией 1 моль/м³. С этой целью в мерные колбы на 100 см³ налить указанные преподавателем объемы раствора KOH концентрацией 1 моль/м³ (от 2 до 10 см³), довести содержимое колб до метки золем и перемешать.

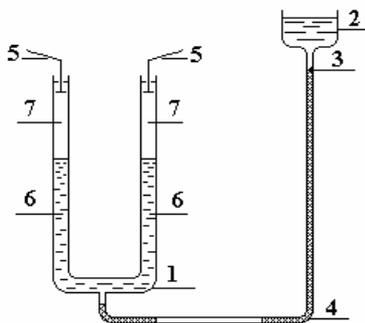


Рис. 7.9. Прибор для определения электрокинетического потенциала: 1 – U-образная трубка; 2 – напорная воронка; 3 – зажим; 4 – коммуникация с участком из стеклянной капиллярной трубки; 5 – электроды; 6 – золь; 7 – контактная жидкость

2. Заполнить установку нужно так, чтобы в обоих коленах U-образной трубки сформировалась четкая граница раздела золь - контактная жидкость. Для этого необходимо выполнить следующие действия. Наполнить напорную воронку рабочей смесью, открывая зажим, и непрерывно доливая смесь в воронку, промыть установку для удаления газовых пробок из соединительных трубок. Закрыть зажим и, нажимая на участки коммуникации из резинового шланга, убедиться в отсутствии воздушных пузырьков.

3. Из U-образной трубки пипеткой удалить всю рабочую смесь, залить в трубку контактную жидкость (водный раствор KCl с концентрацией 1 моль/м³). Высота слоя контактной жидкости должна составлять приблизительно 1/3 высоты трубки. Затем осторожно открывать зажим, обеспечивая медленную подачу рабочей смеси в U-образную трубку и поддерживая режим поршневого вытеснения контактной жидкости. При этом непрерывно подливать рабочую смесь в напорную воронку. Заполнение закончить после того, как контактная жидкость достигнет уровня на 1,0 - 1,5 см ниже кромки трубки. Закрыть зажим.

4. Вложить электроды, зафиксировать положение границы раздела в левом и правом коленах U-образной трубки, включить источник постоянного тока и через время τ (время пропускания тока указывается преподавателем) измерить величину смещения S границы раздела золь - контактная жидкость в правом и левом коленах, определив предварительно знак заряда правого и левого электродов. Снять показания вольтметра E .

5. С помощью шнура измерить расстояние L между концами электродов по периметру трубки. Измерить температуру и определить динамическую вязкость воды μ (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Динамическая вязкость воды

Температура, °С	10	15	20	25	30
Динамическая вязкость воды $\mu \cdot 10^3$, Па·с	1,307	1,138	1,002	0,890	0,797

6. По направлению движения границы раздела в коленях к отрицательному и положительному электродами сделать заключение о знаке заряда частиц исследуемого золя и записать формулу изучаемого золя гидроксида железа.

7. Вычислить значения электрофоретической скорости по уравнению (7.4) и электрокинетического потенциала по уравнению (7.5) для обоих колен трубки. Полученные результаты записать в табл. 7.2.

Таблица 7.2

№	$c_{\text{кон}} \cdot 10^2$, моль/м ³	L, м	Электрод								
			положительный			отрицательный					
			S, м	U, м/с	ζ , В	S, м	U, м/с	ζ , В			

8. Построить график зависимости ζ -потенциала от концентрации КОН и объяснить полученный результат.

Контрольные вопросы и задания

1. Написать формулу мицеллы золя гидроксида железа. Указать потенциалопределяющие ионы и противоионы.
2. Как возникает электрический заряд на поверхности дисперсной фазы?
3. Описать структуру двойного электрического слоя по теории Штерна.
4. Как влияют индифферентные и неиндифферентные электролиты на величину электрокинетического потенциала?
5. Как влияет добавляемый раствор КОН на величину и знак электрокинетического потенциала золя гидроксида железа?

Расчетно-практическая работа № 7.
Определение структуры ДЭС и величины
электрокинетического потенциала гидрофобного золя

При взаимодействии вещества А с избытком вещества В образуется гидрозоль вещества С (табл. 7.3, X).

1. Написать формулу мицеллы золя и обозначить ее составляющие; схематично изобразить строение двойного электрического слоя (ДЭС) в соответствии с теорией Штерна.

2. Рассчитать электрокинетический потенциал частиц золя, если при электрофорезе, протекающем под действием внешнего электрического поля напряженностью E , они переместились на расстояние S за 15 мин в среде с вязкостью μ и относительной диэлектрической проницаемостью ε (табл. 7.4, Y).

3. Показать и обосновать изменение структуры ДЭС при добавлении в раствор золя индифферентных и неиндифферентных электролитов. Привести рисунки, показывающие зависимость электрокинетического потенциала от концентрации добавляемых электролитов.

4. Определить знак заряда иона-коагулятора данного золя и вид коагуляции (концентрационная или нейтрализационная) при добавлении каждого электролита.

5. Написать формулу мицеллы золя, образующегося при избытке вещества А.

Таблица 7.3

Задание для выполнения РПР

X	A	B	C	Электролиты
1	2	3	4	5
1	NaI	AgNO ₃	AgI	NaNO ₃ , KI, CH ₃ COOAg
2	MgCl ₂	NaOH	Mg(OH) ₂	KOH, NaCl, MgSO ₄
3	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	KCl, Ca(NO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄
4	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	BaSO ₄	Ba(NO ₃) ₂ , KCl, MgSO ₄
5	BeCl ₂	NH ₄ OH	Be(OH) ₂	Be(NO ₃) ₂ , KOH, NaCl
6	AlCl ₃	NaOH	Al(OH) ₃	KOH, NaCl, Al ₂ (SO ₄) ₃
7	CrCl ₃	NH ₄ OH	Cr(OH) ₃	Cr(NO ₃) ₂ , NaCl, KOH
8	ZnCl ₂	NaOH	Zn(OH) ₂	ZnSO ₄ , KOH, NaCl

1	2	3	4	5
9	ZnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	ZnS	ZnSO ₄ , Na ₂ S, NaCl
10	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	KCl, Fe(NO ₃) ₃ , NaOH
11	Pb(CH ₃ COO) ₂	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	Pb(NO ₃) ₂ , Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃
12	MnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	MnS	H ₂ S, Mn(NO ₃) ₂ , NaCl
13	Pb(NO ₃) ₂	HCl	PbCl ₂	Pb(CH ₃ COO) ₂ , KCl, NaNO ₃
14	CoCl ₂	H ₂ S	CoS	CoSO ₄ , (NH ₄) ₂ S, NaCl
15	AgNO ₃	HCl	AgCl	CH ₃ COOAg, KCl, NaNO ₂
16	CaCl ₂	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	NaCl, Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ CO ₃
17	Pb(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ S	PbS	Pb(NO ₃) ₂ , Na ₂ S, KCl
18	CuSO ₄	H ₂ S	CuS	CuCl ₂ , (NH ₄) ₂ S, NaNO ₂
19	Bi(NO ₃) ₂	NaOH	Bi(OH) ₂	KOH, NH ₄ NO ₃ , BiCl ₂
20	Na ₂ SiO ₃	HCl	H ₂ SiO ₃	Na ₂ SiO ₃ , KCl, HNO ₃
21	NiSO ₄	NaOH	Ni(OH) ₂	HNO ₃ , Ni(NO ₃) ₂ , KOH
22	NaF	BaCl ₂	BaF ₂	HF, Ba(NO ₃) ₂ , NaCl
23	Pb(NO ₃) ₂	KI	PbI ₂	Pb(NO ₃) ₂ , CaI ₂ , HNO ₃
24	NaF	SrCl ₂	SrF ₂	Sr(NO ₃) ₂ , NH ₄ NO ₃ , HF
25	Na ₂ CO ₃	CaCl ₂	CaCO ₃	NaCl, Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ CO ₃

Таблица 7.4

Задание для выполнения РПР

Y	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E, В/м	250	300	320	400	420	475	500	470	315	531
S, см	10	12	15	14	19	21	16	23	31	28
μ·10 ⁴ , Па·с	6,8	7,6	1,8	2,5	1,5	2,7	6,3	2,2	1,4	1,7
ε	69,1	70,9	81,3	69,3	71,7	74,8	80,9	72,8	78,3	81,1

ГЛАВА 8. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы термодинамически неустойчивы, поскольку обладают значительным избытком свободной некомпенсированной поверхностной энергии (G_s), что способствует протеканию поверхностных явлений приводящих к снижению G_s за счет понижения площади межфазной поверхности или поверхностного натяжения. Для гидрофобных дисперсных систем характерно самопроизвольное укрупнение частиц (коагуляция или коалесценция) и как следствие разрушение дисперсной системы, вплоть до разделения на макрофазы. Например, эмульсия бензола в воде разрушается в течение нескольких секунд с момента ее образования, если в систему не ввести эмульгатор.

На практике, часто решают две противоположные задачи: сохранить дисперсную систему или разрушить ее. Например, устойчивыми должны быть пищевые эмульсии, суспензии, гели и др., тогда как вода природных водоемов представляет собой дисперсную систему, которую для использования необходимо очистить – перевести в осадок все примеси, то есть разрушить.

Под *относительной устойчивостью системы*, понимают способность дисперсной системы сохранять неизменными во времени размер частиц дисперсной фазы (дисперсность) и распределение их по объему системы.

Различают два вида устойчивости: седиментационную и агрегативную. *Седиментационная (кинетическая) устойчивость* – это способность дисперсной системы противостоять действию силы гравитации (тяжести), в результате воздействия которой происходит осаждение частиц, то есть седиментация.

Противодействие силе тяжести зависит от размеров частиц. Для крупных частиц (средне- и грубодисперсные системы) противодействующей является сила трения, величина которой пропорциональна вязкости среды, например, увеличение ее замедляет процесс седиментации частиц.

Для частиц коллоидных размеров противодействующей является диффузия, возникающая в результате броуновского движения частиц и стремящаяся выровнять концентрацию частиц по

всему объему системы. Интенсивность броуновского движения пропорционально зависит от изменения температуры.

Таким образом, к факторам, которые влияют на устойчивость системы и позволяют регулировать процесс седиментации, относят массу (размер) частиц, вязкость среды и изменение температуры системы.

Известно, что средне- и грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы. Повысить их устойчивость можно либо путем уменьшения размера частиц с помощью диспергирования, либо путем повышения вязкости среды и обеспечение хранения дисперсной системы при постоянной температуре, не ниже установленной нормы. Например, уменьшение диаметра сферической частицы в 2 раза приводит к снижению силы тяжести в 8 раз. Напротив резкое снижение температуры в системе уменьшается скорость движения частиц и интенсивность броуновского движе-

ния, а следовательно, и седиментационная устойчивость. Например, если поставить вино в холодильник, то может образоваться осадок.

На рис. 8.1 приведен типичный диспергатор с подогревом для любых сред, который широко используется для повышения устойчивости дисперсных систем как в химической промышленности при производстве лакокрасочных материалов, так и в пищевой при гомогенизации молочных продуктов.

Для нарушения седиментационной устойчивости необходимо увеличить силу тяжести (массу) частицы, применяя центробежное поле при сепарировании или центрифугировании.

Например, центрифугирование латекса или сепарирование молока приводит к разрушению эмульсии и выделению полимера (каучук в первом случае, молочный жир во втором), капельки которого являются дисперсной фазой разрушаемой системы.



Рис. 8.1. Диспергатор для любых сред

Агрегативная устойчивость – это способность дисперсной системы сохранять неизменной во времени степень дисперсности, то есть размеры частиц и их индивидуальность.

При нарушении агрегативной устойчивости происходит слипание частиц и образование крупных агрегатов, которые не могут принимать участие в броуновском движении и под действием силы тяжести оседают, в результате нарушается и седиментационная устойчивость. Взаимосвязь этих процессов можно представить в виде схемы:



В основе *теории устойчивости дисперсных систем*, созданной российскими учеными Б. В. Дерягиным, Л. Д. Ландау и голландскими учеными Е. Фервеем, Дж. Овербеком и известной в литературе как *теория ДЛФО*, находится соотношение сил притяжения и отталкивания, возникающие между сталкивающимися частицами. Силы притяжения (Ван-дер-Ваальса) обусловлены стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии. Для коллоидных частиц энергия сил притяжения $U_{\text{пр}}$ обратно пропорциональна квадрату расстояния (h) между частицами. Силы электростатического отталкивания возникают при сближении двух частиц, имеющих одинаковый заряд, при этом их диффузные слои должны перекрываться. Энергия электростатического отталкивания $U_{\text{от}}$ с увеличением h снижается экспоненциально. С увеличением расстояния между частицами уменьшаются и силы притяжения, и силы отталкивания, но силы отталкивания снижаются значительно резче сил притяжения, так как степенная функция убывает медленнее, чем экспоненциальная. Например, при увеличении h в 100 раз $U_{\text{пр}}$ снижается в 10^4 раз, а $U_{\text{от}}$ – в 10^{43} раз. В результате на больших и малых расстояниях h между частицами преобладают силы притяжения, а на средних – силы отталкивания, что способствует формированию некоторого потенциального барьера $\Delta U_{\text{к}}$, препятствующего взаимодействию частиц. Ве-

личина потенциального барьера зависит от природы дисперсной системы в частности для мицеллярных золей от заряда коллоидной частицы и электрокинетического потенциала. Чем больше его величина, тем больше величина $U_{от}$ и ΔU_k между коллоидными частицами, тем более агрегативно устойчива данная система.

Повышению агрегативной устойчивости способствуют наличие на поверхности частицы дисперсной фазы двойного электрического слоя (адсорбционно-сольватный фактор), образование защитного трехмерного адсорбционного слоя (структурно-механический фактор) при добавлении в систему стабилизаторов – ВМС или коллоидных ПАВ. Отсутствие любого из указанных факторов приводит к агрегации частиц, то есть коагуляции.

Коагуляцией называют процесс слипания частиц с образованием крупных агрегатов, приводящий к видимым изменениям в системе, например, появления опалесценции, изменения окраски золя, выпадения осадка (рис. 8.2). Частный случай коагуляции, связанный с укрупнение жидких или газообразных частиц дисперсной фазы называют *коалесценцией*.



Рис. 8.2. Стадии коагуляции золя гидроксида железа (III)

Коагуляция является самопроизвольным процессом, так как она приводит к

уменьшению числа частиц дисперсной фазы, а следовательно, к уменьшению площади межфазной поверхности и свободной поверхностной энергии.

Коагуляция может происходить под действием различных факторов в зависимости от способа стабилизации системы, например, механические воздействия (встряхивание, перемешивание, покачивание по трубам), воздействия ультразвуком, электрическим полем, высокими и низкими температурами, введение электролитов.

С позиций теории ДЛФО, для того чтобы началась коагуляция, частицы должны преодолеть потенциальный барьер ΔU_k ,

для этого необходимо уменьшить силы отталкивания, обусловленные одноименным зарядом частиц, то есть понизить ζ -потенциал. Величина электрокинетического потенциала зависит от толщины диффузной части ДЭС, она тем ниже, чем меньше толщина диффузного слоя противоионов. Согласно уравнению Гуи - Чепмена,

$$\lambda = K \sqrt{\frac{\varepsilon T}{1/2 \sum c_i z_i^2}},$$

толщина диффузного слоя ДЭС λ уменьшается при снижении температуры, увеличении концентрации электролитов (c_i) и заряда вводимых ионов (z_i), понижающих диэлектрическую проницаемость дисперсионной среды. Наиболее эффективным фактором вызывающим коагуляцию является введение в систему электролитов (*электролитная коагуляция*). Увеличение концентрации электролитов приводит к увеличению ионной силы раствора, и как следствие сжатию диффузной части ДЭС в случае введения индифферентных электролитов, или понижению потенциала ядра при введении неиндифферентных электролитов. И в первом и во втором случае величина электрокинетического потенциала снижается, что приводит к коагуляции системы.

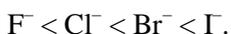
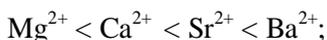
Концентрацию электролита в коллоидной системе, при которой начинается видимая коагуляция, называют *порогом коагуляции*. Определяют порог коагуляции (γ) по формуле:

$$\gamma = \frac{c_{\text{элек}} \cdot V_{\text{элек}}}{V_{\text{элек}} + V_{\text{золь}}}, \quad (8.1)$$

Величину обратную порогу коагуляции ($1/\gamma$) называют *коагулирующей способностью электролита*. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого противоположен по знаку заряду коллоидной частицы гидрофобного золя. Этот ион называют *ионом-коагулятором*.

Коагулирующая способность ионов-коагуляторов зависит от величины их заряда. Известно, что с увеличением заряда иона на единицу его коагулирующая способность возрастает в 10 и

более раз. Такая закономерность получила название *правила Шульца - Гарди* и носит приближенный характер. Это связано с тем, что, кроме величины заряда, на коагулирующую способность иона оказывает влияние и ряд других факторов: природа иона, его радиус и способность к сольватации (гидратации для водных растворов). У ионов с одинаковой величиной заряда коагулирующая способность возрастает с увеличением их радиуса и уменьшением степени гидратации. По данному признаку ионы располагают в лиотропные ряды Гофмейстера, например,



Количественной характеристикой коагуляции является скорость коагуляции. *Скорость коагуляции* v_k – это изменение концентрации коллоидных частиц v_c в единицу времени τ при постоянном объеме системы:

$$v_k = -\left(\frac{dv_c}{d\tau}\right). \quad (8.2)$$

Знак “–” стоит перед производной, так как концентрация частиц со временем уменьшается, а скорость всегда положительна.

Скорость коагуляции, частичная концентрация золя и другие характеристики коагуляции могут быть определены по *теории быстрой коагуляции М. Смолуховского*. Данная теория основана на следующих положениях: частицы дисперсной фазы монодисперсны, имеют сферическую форму, коллоидные размеры и перемещаются за счет броуновского движения; силы взаимодействия между частицами не учитываются; все столкновения частиц являются эффективными, каждое столкновение приводит к слипанию; учитывается взаимодействие только двух частиц, одновременное взаимодействие трех и более частиц считается маловероятным, то есть кинетика коагуляции подобна кинетике химической реакции второго порядка.

В этом случае уравнение скорости коагуляции в дифференциальной форме имеет вид:

$$-\left(\frac{dv_q}{d\tau}\right) = kv_q^2, \quad (8.3)$$

где k – константа скорости коагуляции.

В результате интегрирования уравнения (8.3) от начала коагуляции ($\tau = 0$ и v_0) до времени τ и соответствующей ему частичной концентрации v_τ получаем:

$$\frac{1}{v_\tau} - \frac{1}{v_0} = k\tau. \quad (8.4)$$

Из уравнения (8.4) легко получить формулу для расчета численной концентрации частиц в момент времени τ :

$$v_\tau = \frac{v_0}{k\tau v_0 + 1}. \quad (8.5)$$

Часто для характеристики быстрой коагуляции используют *время половинной коагуляции* Θ – время, за которое начальная численная концентрация снизится в два раза. Уравнение для расчета времени половинной коагуляции получается из выражения (8.4) с учетом $v_\tau = v_0/2$:

$$\Theta = \frac{1}{kv_0}. \quad (8.6)$$

Подставив в уравнение (8.5) выражение для константы скорости быстрой коагуляции из (8.6) получим уравнение Смолуховского в следующем виде:

$$v_\tau = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\Theta}}.$$

Исходя из представлений о том, что слипание частиц дисперсной фазы происходит в момент соударения, а их сближение

– за счет броуновского движения, можно теоретически рассчитать константу скорости быстрой коагуляции по уравнению:

$$k_6 = \frac{8RT}{3\mu N_A}, \quad (8.7)$$

где μ – динамическая вязкость среды; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; N_A – число Авогадро.

Сточные воды многих производств представляют собой агрегативно устойчивую систему. Для их очистки применяются методы коагуляции: агрегативно устойчивая система при этом нарушается, образуются более крупные агрегаты частиц, которые удаляются из сточных вод механическими методами. Одним из видов коагуляции является флокуляция, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, под действием специально добавляемых веществ (флокулянтов) образуют интенсивно оседающие рыхлые скопления.

Методы коагуляции и флокуляции широко распространены для очистки сточных вод предприятий химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, легкой, текстильной и других отраслей промышленности (рис. 8.3).



Рис. 8.3. Комплексная установка очистки промышленных сточных вод со стадией коагуляции

Лабораторная работа № 20. Концентрационная коагуляция золя гидроксида железа

Цель работы: определение порога коагуляции золя гидроксида железа и проверка правила Шульце – Гарди.

Реактивы: золь гидроксида железа, водные растворы NaNO_2 с концентрацией $0,25 \text{ моль/дм}^3$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - 0,005 \text{ моль/дм}^3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] - 0,0005 \text{ моль/дм}^3$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] - 0,00025 \text{ моль/дм}^3$.

Теоретические сведения

Одним из способов уменьшения электрокинетического потенциала (ζ) при неизменном потенциале ядра (ϕ_0) является увеличение концентрации *индифферентных противоионов*. Добавление в золь индифферентного электролита приводит к увеличению ионной силы среды, под действием которой происходит сжатие диффузной части ДЭС, и, как следствие, переход противоионов из диффузной части ДЭС в адсорбционный слой. В результате снижается заряд коллоидной частицы и величина ζ -потенциала, такой механизм коагуляции называют *концентрационным*.

Экспериментально установлено, что коагуляция положительного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинается при $\zeta_{\text{кр}} \leq 30 \text{ мВ}$. При $\zeta \geq \zeta_{\text{кр}}$ система агрегативно устойчива, так как силы электростатического отталкивания преобладают над силами притяжения (рис. 8.4).

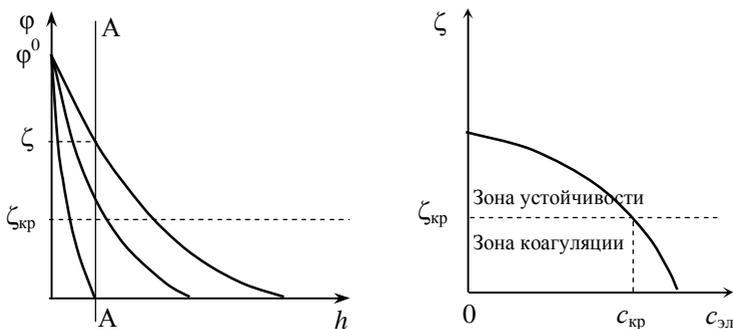


Рис. 8.4. Влияние концентрации индифферентного электролита на ϕ и ζ - потенциалы мицеллярного золя

Скорость коагуляции в этом случае равна нулю (рис. 8.5, зона I), коагуляция в системе не наблюдается.

При снижении ζ -потенциала до критического значения $\zeta = \zeta_{кр}$ происходит ослабление сил электростатического отталкивания. В результате частицы подходят друг к другу на более близкое расстояние и за счет сил межмолекулярного притяжения слипаются. Следует отметить, что на этой стадии потенциальный барьер ΔU_k полностью не исчезает, поэтому не все столкновения частиц приводят к их слипанию. В этом случае наблюдается медленная (скрытая) коагуляция (рис. 8.5, зона II). Скорость медленной коагуляции значительно зависит от концентрации электролита



Рис. 8.5. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита в золе

При понижении ζ -потенциала до нуля коллоидная система достигает изоэлектрической точки ($\zeta = 0$), потенциальный барьер исчезает, и каждое столкновение частиц приводит к их взаимодействию, в этом случае происходит быстрая коагуляция, скорость процесса перестает зависеть от концентрации электролита (рис. 8.5, зона III).

Коагулирующая способность иона-коагулятора зависит от его заряда z . Экспериментально установлено, что коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает с увеличением заряда пропорционально z^n , причем n существенно превышает единицу.

Золь гидроксида железа получают в результате гидролиза хлорида железа $FeCl_3$ при длительном нагревании. Коллоидные частицы золя имеют положительный заряд, поскольку в растворе в избытке присутствуют ионы Fe^{3+} , а в роли противоионов выступают ионы Cl^- .

Порядок выполнения работы

1. В конические колбы налить по 10 см³ золя гидроксида железа. Титровать растворами электролитов до начала быстрой коагуляции. В растворах NaNO₂, Na₂HPO₄ и K₃[Fe(CN)₆] начало коагуляции сопровождается помутнением содержимого колб, в случае K₄[Fe(CN)₆] – помутнением совместно с изменением окраски, потемнением вследствие образования плохо растворимого соединения «берлинской лазури» темно-синего цвета Fe₄[Fe(CN)₆]₃. Определить объем каждого из электролитов, израсходованный на титрование. Полученные результаты оформить в виде табл. 8.1.

2. Рассчитать концентрацию порога быстрой коагуляции (γ) для каждого электролита, используя формулу (8.1).

3. Сравнить коагулирующую способность ионов - коагуляторов. Для этого рассчитать объемы растворов, которые вызвали бы коагуляцию золя при условии, что концентрация растворов электролитов одинакова и равна 0,0005 моль/дм³, используя формулу:

$$V_{0,0005} = \frac{c_{эл} V_{эл}}{0,0005},$$

где $c_{эл}$, $V_{эл}$ – концентрация электролита, используемая при титровании, и объем электролита, пошедший на титрование, соответственно. Результаты записать в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Раствор электролита	Концентрация раствора $c_{эл}$, моль/дм ³	Объем раствора, необходимый для начала коагуляции, см ³		Концентрация порога быстрой коагуляции, γ , моль/дм ³	$\ln V_{0,0005}$	$\ln z$
		рабочего раствора $V_{эл}$	раствора концентрацией 0,0005 моль/дм ³			
NaNO ₂	0,25					
Na ₂ HPO ₄	0,005					
K ₃ [Fe(CN) ₆]	0,0005					
K ₄ [Fe(CN) ₆]	0,00025					

4. Правило Шульце – Гарди в общем виде можно представить в виде уравнения:

$$V = \frac{\alpha}{z^n}, \quad (8.8)$$

где V – объем электролита, соответствующий порогу коагуляции; z – α – постоянная уравнения, зависящая от свойств золь; n – постоянные уравнения, зависящая от коагулирующей способности ионов-коагулянтов разного заряда.

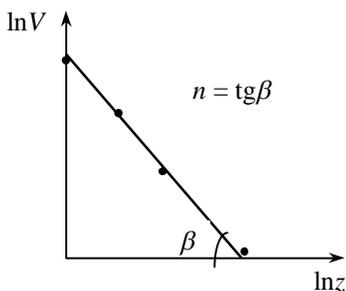


Рис. 8.6. Определение коэффициентов α и n

Привести уравнение (8.8) к линейной форме:

$$\ln V_{0,0005} = \ln \alpha - n \cdot \ln z.$$

Построить линейный график в координатах $\ln V_{0,0005} = f(\ln z)$ и определить коэффициенты α и n , как показано на рис. 8.6.

5. Сделать выводы о выполнении правила Шульце – Гарди.

Контрольные вопросы и задания

1. Написать формулу мицеллы и определить знак заряда частицы золь гидроксида железа. Учесть, что золь получают гидролизом соли FeCl_3 при нагревании.
2. Указать, какой из ионов добавляемых электролитов (катион или анион) вызывает коагуляцию золь гидроксида железа.
3. Каков механизм коагуляции золь гидроксида железа при добавлении каждого из электролитов?
4. Объяснить смысл правила Шульце – Гарди.
5. Какие изменения претерпевает двойной электрический слой при добавлении к золью гидроксида железа использованных в работе растворов электролитов?

Лабораторная работа № 21.

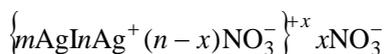
Нейтрализационная коагуляция. Взаимная коагуляция положительного и отрицательного зольей йодида серебра

Цель работы: изучение особенности нейтрализационной коагуляции на примере зольа йодида серебра.

Реактивы: раствор AgNO_3 с концентрацией $0,002$ моль/дм³, раствор KI с концентрацией $0,002$ моль/дм³.

Теоретические сведения

Электролиты, снижающие заряд ядра, называются *неиндифферентными*. Коагуляция, обусловленная снижением электрокинетического потенциала вследствие нейтрализации электрического заряда ядра неиндифферентными противоионами, называется *нейтрализационной*. При этом происходит нейтрализация потенциалопределяющих ионов с образованием нерастворимых соединений и укрупнением ядра и частицы. Например, роль неиндифферентных электролитов для положительного зольа йодида серебра



играют соли, содержащие анионы Cl^- , I^- , Br^- . Добавление к нему раствора хлорида натрия вызывает образование плохо растворимого соединения AgCl , снижение заряда ядра и электрокинетического потенциала (рис. 8.7).

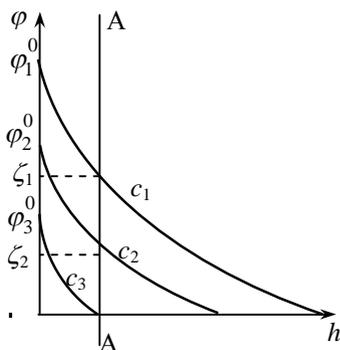


Рис. 8.7. Структура ДЭС при нейтрализационной коагуляции: ϕ^0 — потенциал ядра; h — расстояние от поверхности ядра; ζ — электрокинетический потенциал; c — концентрация иона-коагулятора; индекс 1 соответствует меньшей концентрации; 3 — изоэлектрической точке; $c_1 < c_2 < c_3$

Коагуляция наступает также при смешении двух гидрофобных зольей, частицы и ядра которых имеют противоположный заряд. Этот процесс называется *взаимной коагуляцией*.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить положительный и отрицательный золи иодида серебра (в дальнейшем для краткости обозначаются условно AgI^+ и AgI^-). Для приготовления AgI^- в коническую колбу налить 70 см^3 раствора KI и при помешивании малыми порциями добавить 30 см^3 раствора AgNO_3 . Для приготовления AgI^+ в другую колбу налить 70 см^3 раствора AgNO_3 и 30 см^3 раствора KI (добавлять небольшими порциями при помешивании).

2. В пять чистых пробирок налить положительно заряженный золь по схеме, представленной в форме табл. 8.2. В первую пробирку налить 9 см^3 , во вторую 8 , в третью 7 , четвертую 6 , пятую 5 см^3 ; в следующие четыре пробирки – отрицательно заряженный золь: в шестую 6 см^3 , седьмую 7 см^3 , восьмую 8 см^3 и в девятую 9 см^3 . Затем в каждую пробирку, осторожно помешивая, долить золь противоположного знака так, чтобы общий объем содержимого каждой пробирки составлял 10 см^3 и аккуратно и тщательно перемешать.

3. Выделить пробирки с наиболее сильным помутнением содержимого. Объяснить наблюдаемое явление. Сделать вывод, обобщив результаты работы.

Таблица 8.2

Золь	Номер пробирки								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Объем, см^3								
AgI^+	9	8	7	6	5	4	3	2	1
AgI^-	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Контрольные вопросы и задания

1. Написать формулы мицелл положительного и отрицательного зольей иодида серебра, которые получаются при взаимодействии растворов AgNO_3 и KI .

2. Как влияют индифферентные и неиндифферентные электролиты на величину электрокинетического потенциала этих золей? Привести примеры.
3. Каков механизм коагуляции золей в изучаемой системе?

Лабораторная работа № 22.
Агрегативная устойчивость золя гидроксида железа.
Защитное действие желатина

Цель работы: изучение условий агрегативной устойчивости гидрофобных золей на примере золя гидроксида железа.

Реактивы: золь гидроксида железа, насыщенный раствор NaCl (коагулятор), водные растворы желатина с массовой долей 0,1 и 0,05 %.

Теоретические сведения

Добавление к золю высокомолекулярного соединения (ВМС), например, желатина может способствовать росту агрегативной устойчивости золя. В этом случае защитное действие добавленного вещества обусловлено адсорбцией ВМС и образованием трехмерной защитной оболочки на поверхности коллоидных частиц.

Для количественной оценки защитного действия определяют минимальную массу ВМС, достаточную для предотвращения коагуляции частиц в 10 см^3 золя. Название этой величины зависит от вида защищаемого от коагуляции золя. Например, в случае золя гидроксида железа это «железное число», золя гидроксида золота – «золотое число».

Порядок выполнения работы

1. В 10 пробирок налить по 5 см^3 золя гидроксида железа. Затем по схеме, приведенной в табл. 8.3, добавить дистиллированную воду, раствор желатина и после тщательного перемешивания – насыщенный раствор NaCl. Содержимое пробирок еще раз перемешать. Общий объем содержимого каждой пробирки должен составлять 10 см^3 .

2. Выделить пробирки, которые отвечают условию защиты золя от коагуляции при минимальном содержании желатина. Вычислить «железное число» по формуле

$$\varphi = V \cdot \rho \cdot \omega / 100,$$

где V – объем раствора желатина, см^3 ; ρ – плотность раствора желатина, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$; ω – массовая доля желатина, %.

Таблица 8.3

Состав смеси	Номера пробирок									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Золь	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
2. Раствор желатина 0,05 % (мас.)	0,5	1	2	3	4	–	–	–	–	–
3. Раствор желатина 0,1 % (мас.)	–	–	–	–	–	0,5	1	2	2,5	–
4. Дистиллированная вода	3,5	3	2	1	0	3,5	3	2	1,5	4
5. Раствор NaCl насыщенный	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Контрольные вопросы и задания

1. Написать формулу мицеллы золя гидроксида железа, полученного гидролизом FeCl_3 при длительном нагревании.
2. Объясните механизм защитного действия желатина и причину разной степени помутнения содержимого пробирок.
3. Что такое «железное число» и как оно определяется?

Расчетно-практическая работа № 8.

Изучение кинетики коагуляции гидрофобных зелей

Зная начальную частичную концентрацию v_0 и константу скорости коагуляции k гидрофобного золя, приведенные в табл. 8.4 (значения X):

1) рассчитать частичную концентрацию v_τ через 100, 200, 250, 400 с от начала коагуляции, для этого использовать выражение (8.5);

2) построить кинетическую кривую коагуляции в координатах $v_\tau = f(\tau)$;

3) определить графически скорость коагуляции для заданного момента времени τ_x (табл. 8.4, Y), как тангенс угла наклона касательной, проведенной к точке τ_x на графике $v_\tau = f(\tau)$, согласно определению скорости коагуляции по уравнению (8.2);

4) вычислить время половинной коагуляции золя Θ по уравнению (8.6);

5) вычислите теоретическую константу скорости коагуляции при $T = 298$ К по уравнению (8.7), приняв, что вязкость среды соответствует вязкости воды и при 298 К равна $8,9 \cdot 10^{-4}$ Па·с;

б) определите вид коагуляции (быстрая или медленная) путем сравнения экспериментальной и теоретической константы скорости коагуляции.

Таблица 8.4

Задание для выполнения РПР

X	Начальное число частиц в 1 м^3 раствора, $v_0 \cdot 10^{-14}$	$k_{\text{эксп}} \cdot 10^{18}$, $\text{м}^3/\text{с}$	Y	τ_x , с
1	5,22	5,1	1	50
2	2,69	18,6	2	70
3	20,22	3,8	3	20
4	25,80	12,4	4	15
5	5,05	10,1	5	30
6	16,18	3,8	6	12
7	8,08	4,9	7	14
8	13,15	5,2	8	15
9	14,28	2,1	9	100
0	120,00	27	0	7

ГЛАВА 9. ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Многообразие и большое количество дисперсных систем требуют при их рассмотрении определенной систематизации. В настоящее время не существует единого принципа классификации дисперсных систем, и тем ни менее их различают по ряду общих признаков: по степени дисперсности, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды, по структурно-механическим свойствам.

Классификация по степени дисперсности. В зависимости от размеров коллоидных частиц различают высокодисперсные ($D = 10^9 - 10^7$, м), среднедисперсные ($D = 10^7 - 10^5$, м) и грубодисперсные ($D < 10^5$, м) системы. Удельная поверхность частиц дисперсной фазы максимальна в высокодисперсных системах, при переходе к средне- и грубодисперсным системам она уменьшается. При размере частиц менее 10^{-9} м поверхность раздела между частицей и средой исчезает, микрогетерогенная система превращается в гомогенную. В этом случае образуются молекулярные или ионные растворы, которые принято называть истинными растворами.

Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Фаза и среда в дисперсных системах могут находиться в любом из трех агрегатных состояний: твердом (Т), жидком (Ж) и газообразном (Г). Ряд дисперсных систем имеют одинаковое агрегатное состояние дисперсионной среды, а агрегатное состояние фазы может изменяться, например, в жидкой среде фаза может существовать в виде микрокапель жидкости (эмульсия), или в виде твердых частиц (суспензия), или в виде газообразных пузырьков (пена). Возможные варианты рассматриваемых дисперсных систем приведены в табл. 9.1. Условно системы обозначаются в виде символа, где вначале указывается агрегатное состояние дисперсной фазы, а затем через косую черту агрегатное состояние дисперсионной среды. Например, условное обозначение пены – Г/Ж.

Таблица 9.1

Виды дисперсных систем, различающихся по агрегатному состоянию фазы и среды

Вид	Условное обозначение	Пример дисперсной системы
Аэрозоли жидкие	Ж/Г	Туман, дезодоранты, медицинские аэрозоли и др.
Аэрозоли твердые	Т/Г	Пыль, дым, порошки, сухое молоко, сахарная пудра и др.
Пены	Г/Ж	Газированная вода, пивная пена, мыльная пена, газовые эмульсии и др.
Эмульсии	Ж/Ж	Нефть, лекарственные мази, косметические кремы, молоко, йогурт, майонез и др.
Суспензии, золи	Т/Ж	Золи металлов, раствор мела в воде, кофейный напиток, помадные, шоколадные, ореховые массы и др.
Твердые пены	Г/Т	Пенопласты, строительные пеноблоки, пемза, хлеб, сыр, пористый шоколад и др.
Капиллярно-пористые тела	Ж/Т	Влажный грунт, фруктовые начинки, мармелад, бисквитное тесто и др.
Сплавы	Т/Т	Сплавы металлов, горные породы, драгоценные камни, шоколад и др.

В общем случае все высокодисперсные коллоидные системы называют *золями*. Дисперсные системы, у которых среда жидкая, называют *лиозолями* (для воды – гидрозоли), твердая – *ксерозоли* и газообразная – *аэрозоли*. Вид и название дисперсной системы так же зависит от концентрации дисперсной фазы, высококонцентрированные золи называют *гелями*, а суспензии – *пастами*.

Классификация по структурно-механическим свойствам. Различают *свободнодисперсные* и *связнодисперсные* системы.

К свободнодисперсным системам относят системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и могут свободно перемещаться по объему дисперсионной среды. Примером таких систем являются аэрозоли и низкоконцентрированные лиозоли (разбавленные суспензии, эмульсии).

К связнодисперсным системам относят системы, в которых частицы фазы контактируют друг с другом, образуя каркас, сообщающий этим системам определенные структурно-механические свойства – прочность, упругость, пластичность. К таким системам относят ксерозоли и концентрированные лиозоли (твердые пены, концентрированные эмульсии, гели, пасты и др.). Среди пищевых объектов к связнодисперсным системам относят пищевые массы в виде полупродуктов (тесто, мясной фарш) или готовых продуктов питания (творог, сливочное масло, халва, мармелад, плавленый сыр и т. д.).

Классификация по характеру межмолекулярных взаимодействий, возникающих между молекулами дисперсной фазы и дисперсионной среды. Различают *лиофильные (гидрофильные)* и *лиофобные (гидрофобные)* дисперсные системы.

Лиофильные системы характеризуются высоким сродством дисперсной фазы к дисперсионной среде и, как следствие, низкими значениями поверхностной энергии $G_{\text{пов}}$. Такие системы термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно в связи с самодиспергированием. К лиофильным дисперсным системам можно отнести растворы коллоидных ПАВ (мыла), растворы высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов), критические эмульсии, микроэмульсии.

Лиофобные системы, характеризуются низким сродством дисперсной фазы к среде, в этой связи межмолекулярные взаимодействия частица – среда слабые, и соответственно термодинамическая устойчивость системы низкая. Для их образования необходимы специальное оборудование и определенные условия. Большинство дисперсных систем, в том числе и пищевых, относятся к лиофобным, например, пены, эмульсии, суспензии. Повышение устойчивости этих систем является одной из главных задач коллоидной химии. Вопросы, связанные с повышением устойчивости лиофобных систем и их коагуляцией были рассмотрены ранее в главе 8.

Далее рассмотрим основные свойства лиофильных дисперсных систем. Свойства лиофобных систем, которые влияют на процессы устойчивости и коагуляции и позволяют их объяснить, рассматривались ранее в главах 7 и 8.

9.1. Свойства растворов коллоидных ПАВ

К поверхностно активным веществам, как отмечалось ранее (глава 6) относятся вещества, способные самопроизвольно адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать ее поверхностную энергию, или поверхностное натяжение раствора, если адсорбция происходит из раствора на границе с воздухом или другой жидкостью. Способность ПАВ при адсорбции радикально изменять свойства межфазной поверхности и тем самым оказывать влияние на многие важные свойства дисперсных систем широко используется в различных областях техники и технологических процессах. Следует отметить, что влияние ПАВ может существенно различаться в зависимости от химической природы и строения граничащих фаз и молекул ПАВ, а так же от условий их применения.

Согласно Ребиндеру, в зависимости от механизма воздействия ПАВ, их можно разделить на четыре группы.

1-я группа. Вещества, имеющие низкую молекулярную массу, и небольшой углеводородный радикал (неполярный фрагмент), проявляющие слабую поверхностную активность и только на границе жидкость – газ, не образующие структур ни в объеме, ни в адсорбционных слоях и являющиеся веществами, истинно растворимыми в воде. Такого рода ПАВ используют как слабые смачиватели и пенообразователи, например, при флотации в качестве вспенивателей.

2-я группа. Вещества, отличающиеся от предыдущих тем, что проявляют большую поверхностную активность, в том числе на границе двух несмешивающихся жидкостей или на твердых поверхностях, контактирующих с раствором ПАВ. Так же как и в первом случае, не образующих структур ни в объеме раствора, ни в поверхностных слоях. Особенностью ПАВ этой группы является, их способность изменять природу поверхности. В результате их адсорбции происходит гидрофобизация гидрофильных и гидрофилизация гидрофобных поверхностей. Иными словами, в результате адсорбции ПАВ неполярная поверхность становится полярной, например, поверхность угля (графита), не смачиваемая водой, приобретает гидрофильные свойства, то есть хорошо

взаимодействует с водой и другими полярными растворителями. И наоборот, полярная поверхность бетонного сооружения, например, после обработки раствором ПАВ становится неполярной и несмачиваемой водой (гидрофобной).

Процессы гидрофобизации и гидрофилизации поверхности растворами ПАВ широко используются при защите различных сооружений от коррозии и разрушений, при флотации, а также при стабилизации суспензий, эмульсий в углеводородных средах, при получении различных паст и стекловолокон. Вещества такого рода являются хорошими диспергаторами, при их воздействии облегчается процесс образования новых поверхностей, и поэтому их применяют при диспергировании твердых тел, распылении жидкостей и эмульгировании.

3-я группа. Высокомолекулярные ПАВ, имеющие в структуре достаточно большой углеводородный фрагмент и поэтому способные образовывать гелеобразные структуры, как в адсорбционном слое, так и в растворе. Способность этих веществ образовывать упругие, эластичные пленки на поверхности раздела фаз, широко используется для стабилизации дисперсных систем и повышении их устойчивости. Примером таких ПАВ могут служить поливиниловый спирт, глюкозиды, белки и другие высокомолекулярные соединения.

4-я группа. Последнюю группу образуют высокомолекулярные ПАВ, обладающие высокой поверхностной активностью и специфической способностью в растворах при определенной концентрации образовывать агрегаты молекул – мицеллы. Вещества этой группы являются *моющими средствами* и занимающие одно из первых мест по объему их практического использования.

Характерной особенностью строения всех ПАВ является их дифильное строение (см. главу 6), которое придает этим веществам особые свойства и обуславливает их тенденцию концентрироваться на границе раздела фаз, ориентируя полярный фрагмент в полярную фазу, а неполярный в неполярную фазу. Размеры молекулы ПАВ, в частности ее гидрофобной части (длина углеводородной цепи), определяют их поверхностную активность, и способность оказывать влияние на поверхность раздела фаз и дисперсную систему в целом. Например, способность адсорбиро-

ваться на границе раздела вода – воздух (рис. 9.1, а) или вода – масло (рис. 9.1, б), смачивать поверхность гидрофобных тел (рис. 9.1, в), образовывать структуры типа мыльных пленок (рис. 9.1, г) или липидных мембран (рис. 9.1, д).

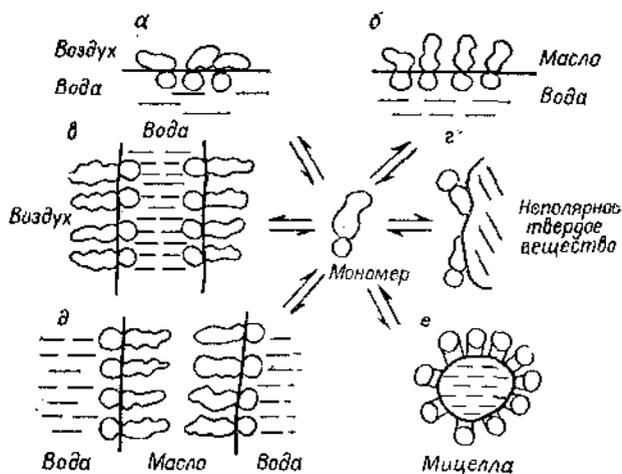


Рис. 9.1. Виды поверхностной активности дифильных веществ и их способность к мицеллообразованию:

- а – поверхность раздела воздух-вода; б – поверхность раздела масло-вода; в – пленки мыла (образование организованных структур); г – адсорбция на неполярных поверхностях; д – образование бислоя (модель мембраны); е – мицеллообразование

По мере роста углеводородной цепи ПАВ, увеличивается асимметрия молекулы, и поверхностная активность возрастает (глава 6, правило Дюкло - Траубе). Соответственно усиливается их специфическое поведение в растворе, отличное от неорганических веществ, – способность к самоассоциации. Наиболее заметно это проявляется в растворах длинноцепочечных ПАВ, включающих от 10 до 20 атомов углерода и имеющих оптимальный баланс между гидрофобной и гидрофильной частями (ГЛБ ~ 7). При малых концентрациях такие ПАВ образуют истинные растворы. Однако с ростом концентрации двойственная природа дифильных молекул приводит к их самоагрегации, и образованию

мицелл в растворах (рис. 9.1, *e*), которые можно рассматривать как микрофазы, поэтому такой вид ПАВ называют коллоидными.

Коллоидные ПАВ – это поверхностно-активные вещества, способные в растворах образовывать агрегаты-мицеллы, состоящие из большого числа молекул (от 20 до 100).

По способности к диссоциации в водном растворе, коллоидные ПАВ подразделяют на неионогенные и ионогенные, последние в свою очередь на анионные, катионные, и амфолитные (амфотерные).

Неионные ПАВ в водном растворе не подвергается диссоциации. Гидрофильные свойства неионогенных ПАВ определяются наличием либо полиэфирных, либо полигидроксильных фрагментов полиоксиэтиленовой цепи $(C_2H_4O)_n$. Число оксиэтиленовых звеньев может меняться от 5 до 10 и более. Додециловый эфир тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$ и другие ПАВ данного вида имеют широкое практическое применение в составах моющих средств, а так же в качестве диспергаторов и эмульгаторов для прямых и обратных эмульсий.

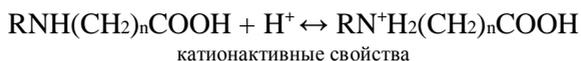
Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно активного аниона. Полярными группами в них служат карбоксильные, сульфатные, сульфонатные, фосфатные группы. К таким коллоидным ПАВ относятся, например, алкилсульфат $(R-OSO_3^-)$, алкилфосфат $(R-OPO_3^{2-})$, алкилбензолсульфонат $(R-C_6H_4-SO_3^-)$.

Анионные ПАВ входят в состав большинства моющих средств, наилучшим моющим действием обладают вещества с алкильными и алкиларильными группами, содержащими в гидрофобной цепи 12-18 атомов углерода. Например алкилбензолсульфонаты широко используются в моющих средствах бытового назначения. Фосфатные ПАВ используют в качестве антикоррозионных агентов в металлообрабатывающей промышленности, эмульгаторов в составах композиций, применяемых для защиты растений.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно активного катиона. Молекулы этих веществ в полярной цепи содержат атом азота, несущий положительный заряд, то есть относятся к аминам и четвертичным аммониевым соедине-

ниям. К таким коллоидным ПАВ относятся, например, соль алкиламина ($R-NH_3^+$), соль алкилдиаминa ($R-NH_2^+-R-NH_3^+$) или алкил четвертичного аммониевого соединения ($R-N^+$). Использование катионных ПАВ связано с их способностью адсорбироваться на отрицательно заряженной поверхности, например, металлов, минералов, пластмассовых изделий, волокон, клеточных мембран и так далее. В этой связи их используют в качестве антикоррозионных и антистатических агентов, диспергаторов, кондиционеров, бактерицидных добавок и добавок снижающих слеживаемость минеральных веществ.

Амфолитные ПАВ содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный, а другая - основной характер. В зависимости от pH раствора молекула может проявлять свойства как поликатиона, так и полианиона, например:



К этому типу ПАВ относятся многие природные вещества, в том числе белки и аминокислоты. Известно, что амфотерные ПАВ обладают очень хорошими дерматологическими свойствами и значительно смягчают действие анионактивных очищающих ингредиентов, поэтому их часто используются в составе качественных шампуней и косметических средств.

Главной отличительной особенностью коллоидных ПАВ, является их способность при определенной концентрации образовывать в растворе термодинамически устойчивые гетерогенные дисперсные системы мицеллярного типа. Концентрация ПАВ, при которой в растворе образуются мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*.

Изотермы поверхностного натяжения растворов коллоидных ПАВ отличаются от изотерм, описываемых уравнением Шишковского (6.24) (см. главу 6, рис. 6.13). На изотерме поверхностного натяжения растворов коллоидных ПАВ $\sigma = f(c)$ обнаруживается излом (рис. 9.2). В области низких концентраций ПАВ в растворе, происходит адсорбция и заполнение поверхностного

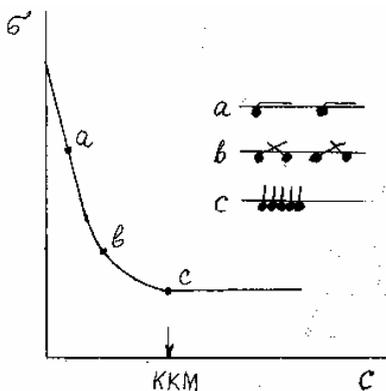


Рис. 9.2. Изотерма поверхностного натяжения раствора коллоидного ПАВ и схема заполнения поверхностного слоя

формы (мицеллы Гартли), это характерно как в случае катион- и анионоактивных, так и неионогенных ПАВ.

В случае образования мицелл в полярном растворителе, например, воде углеводородные цепи молекул ПАВ объединяются в компактное ядро, а гидратированные полярные группы, обращенные в сторону водной фазы, образуют гидрофильную оболочку (рис. 9.4, а). Диаметр такой мицеллы равен удвоенной длине молекулы ПАВ, а число агрегации (число молекул в мицелле) составляет от 30 до 2000 молекул.

Силы притяжения углеводородных частей молекул ПАВ в воде можно отождествить с гидрофобными взаимодействиями; отталкивание полярных групп приводит к ограничению роста мицелл. В неполярных растворителях ориентация молекул ПАВ противоположна, то есть углеводородные радикалы обращены к неполярной жидкости (рис. 9.4, б), а полярные группы в этом случае образуют ядро мицеллы.

слоя, что показано на изотерме в точках а и б (рис. 9.2). С повышением концентрации ПАВ происходит полное насыщение поверхностного слоя молекулами адсорбата (рис. 9.2, точка с) и далее образование мицелл в растворе. В этом случае в системе достигается динамическое равновесие между ПАВ в растворе и их количеством в мицелле (рис. 9.3), поверхностное натяжение раствора при этом перестает меняться.

Согласно большинству экспериментальных данных, вблизи ККМ в водных растворах мицеллы образуют сферические

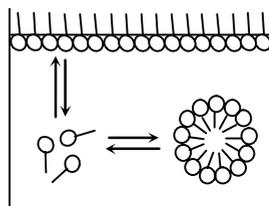


Рис. 9.3. Равновесие в растворах коллоидных ПАВ

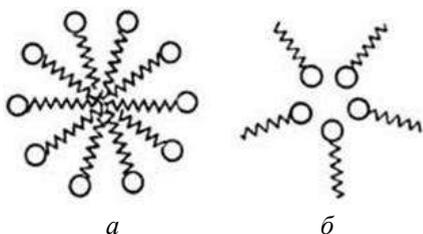


Рис. 9.4. Ориентация молекул ПАВ мицеллы в полярном (а) и неполярном (б) растворителе

С ростом концентрации ПАВ в растворе форма мицелл изменяется от сферической до цилиндрической, дискообразной и далее до пластинчатой (рис. 9.5). При концентрациях намного выше ККМ, в зависимости от природы ПАВ могут образовываться жидкокристаллические структуры.

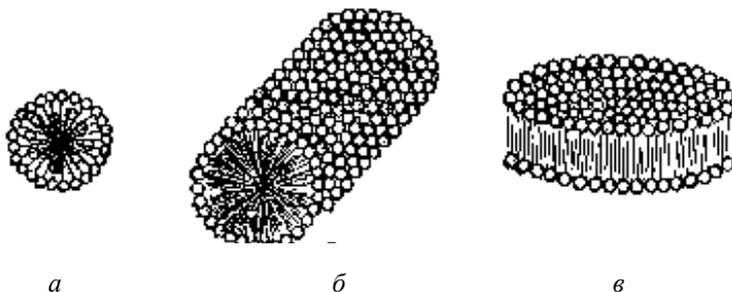


Рис. 9.5. Схема образования мицелл: а – сферические; б – цилиндрические; в – дискообразные

Одним из характерных свойств растворов коллоидных ПАВ, связанных с их мицеллярным строением, является *солюбилизация* – растворение в растворах коллоидных ПАВ веществ, которые в данной жидкости обычно нерастворимы. Процесс солюбилизации заключается в проникновении молекул неполярного вещества, находящегося в растворе ПАВ, в неполярное ядро мицеллы (рис. 9.6), или наоборот: полярного – в полярное ядро мицеллы. При этом объем мицеллы увеличивается. Солюбилизация имеет



Рис. 9.6. Солюбилизация

широкое практическое применение, например, для повышения растворимости в водных растворах ПАВ углеводородных жидкостей, таких как бензин и керосин, а также нерастворимы в воде жиров.

Другим важным свойством растворов коллоидных ПАВ, в основе которого лежит процесс солюбилизации, является их моющее действие. Как правило, частицы загрязняющих веществ гидрофобны и не смачиваются водой. Поэтому даже при высокой температуре моющее действие воды очень мало и для его увеличения добавляют коллоидные ПАВ. В следствие солюбилизации ПАВ, растворяющая способность воды значительно возрастает и моющее действие раствора увеличивается. Механизм этого процесса показан на рис. 9.7.

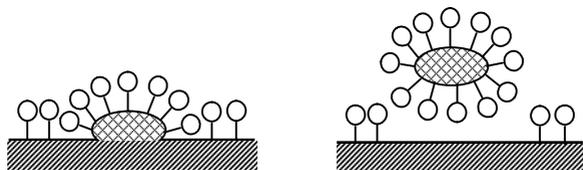


Рис. 9.7. Механизм моющего действия ПАВ

При контакте моющего средства с загрязненной поверхностью (рис. 9.7) молекулы ПАВ образуют адсорбционный слой на частицах грязи и очищаемой поверхности. Они постепенно проникают между поверхностью и частицами загрязнений, поглощая в ядро мицеллы частицы грязи, которые затем не могут вернуться в раствор и на отмываемую поверхность.

Следует отметить, коллоидные ПАВ широко применяются в различных отраслях промышленности. Например, в хлебопечкарном, макаронном и кондитерском производстве использование этих веществ позволяет улучшить качество продуктов, сократить расход сырья, увеличить срок хранения продукта. Благодаря применению коллоидных ПАВ сохраняется форма макаронных изделий при варке. В мясоперерабатывающей отрасли коллоидные ПАВ применяют для улучшения вкуса продуктов, повыше-

ния стойкости к воздействию неблагоприятных факторов при хранении, в качестве биологически инертных покрытий на мясопродукты. В пищевоконцентратной промышленности коллоидные ПАВ применяют для улучшения структуры продукта, исключения комкования и слипания. Коллоидные ПАВ применяют также при производстве мороженого, за счет чего замедляется процесс таяния, улучшается вкус и консистенция продукта.

В химической и биохимической промышленности ПАВ применяют для проведения мицеллярного катализа различных химических реакций. Например, получение латексов проводят эмульсионной полимеризации мономеров, включенных в ядро мицеллы ПАВ; проведение каталитических реакций ферментов, включенных в обращенные мицеллы ПАВ. С помощью растворов ПАВ собирают нефтяные пленки в одну каплю. ПАВ применяют в качестве ингибиторов коррозии, так как они способны. Благодаря способности образовывать на поверхности практически мономолекулярную пленку ПАВ применяют для защиты металлоконструкций от воздействий внешней среды.

Благодаря солюбилизующему действию ПАВ их применяют в медицине и фармацевтической промышленности для перевода в растворимое состояние нерастворимых в воде лекарств.

9.2. Свойства растворов высокомолекулярных веществ

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относят вещества, имеющие молекулярную массу от нескольких тысяч до нескольких миллионов единиц атомных масс. Размеры молекул ВМС могут достигать 1000 нм, то есть соизмеримы с размерами частиц высоко- и средне дисперсных систем. Молекула ВМС ассиметрична ее длина в 10 - 100 раз больше ее диаметра, состоит из большого числа повторяющихся групп атомов – звеньев, которые имеют одинаковое строение, например, каучук натуральный $(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$, поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$, полиоксиметилен $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$. В этой связи молекулу называют макромолекулой, а вещества полимерами.

По происхождению различают природные, искусственные и синтетические полимеры.

К природным ВМС относят полимеры естественного происхождения. Среди них выделяют ВМС неорганического типа (пластическая сера, алюмосиликаты, кварц, алмаз) и органического типа (нуклеиновые кислоты, белки, углеводы, полисахариды, целлюлоза, натуральный каучук).

Искусственные полимеры получают химической обработкой природных ВМС. Например, ацетатное волокно (вискоза) образуется в результате реакции этерификации природной целлюлозы с уксусной кислотой.

Синтетические ВМС получают химическим синтезом реакцией полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ. Например, таким образом получают волокна капрона и полиэстера, бутадиеновый и изопреновый каучуки, пластмассы, лакокрасочные материалы.

По строению полимерной цепи различают линейные, сшитые и разветвленные полимеры. В макромолекулах полимера существуют два вида связей: прочные химические, соединяющие атомы в полимерной цепи, направленные, имеющие определенную длину и энергию, и межмолекулярные. Последние возникают за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей, они связывают между собой макромолекулы, менее прочные и не имеют направленности (рис. 9.8).

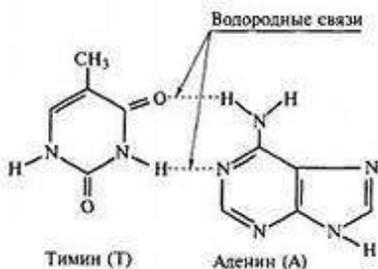


Рис. 9.8. Взаимодействие тимина и аденина в воде

Особенностью макромолекулы полимера является ее гибкость и эластичность, то есть способность отдельных участков цепи вращаться или колебаться вокруг химических связей $-C-C-$,

что приводит к изменению ее конфигурации и к конформации. *Конформацией* (от лат. *conformatio* — форма, построение, расположение) называют энергетически неравноценные пространственные расположения атомов в молекуле ВМС определенной конфигурации, обусловленные поворотом вокруг простых связей или изгибом связи.

Конформационные изменения полимеров происходят за счет водородных и межмолекулярных связей индукционного, ориентационного и дисперсионного (гидрофобного) видов взаимодействия. В результате конформации макромолекула может существовать в разных формах – линейной, в виде клубка или глобулы (рис 9.9).

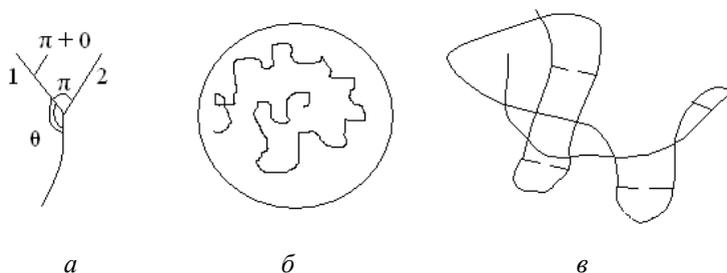


Рис. 9.9. Конформации макромолекулы:
а – линейная; б – клубок; в – глобула.

ВМС особым образом взаимодействует с растворителем. По способности к диссоциации в растворе полимеры различают на электролиты (полиэлектролиты) и неэлектролиты. *Полиэлектролитами* называют ВМС, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные в растворах диссоциировать на ионы. В зависимости от природы ионогенных групп полиэлектролиты подразделяются на поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Например, сильной поликислотой является поливинилсульфоновая кислота, соль полиакрилата натрия, тогда как первичные, вторичные и третичные полиамины в водных растворах ведут себя как слабые полиоснования, к полиамфолитам относятся белки, нуклеиновые кислоты.

Растворимость полиэлектролитов зависит от структуры макромолекулы полимера и природы растворителя. В общем случае ВМС с линейной и слаборазветвленной структурой хорошо растворимы, а с сильноразветвленной, особенно сшитой, структурой нерастворимы. Растворимость полимеров зависит от степени сродства полимера к растворителю. Высоким сродством обладают ВМС близкие к растворителю по полярности. В этом случае полимеры хорошо растворимы и являются лиофильными (если растворителем является вода, то гидрофильными). Если природа растворителя сильно отличается от природы полимера, то сродство этих веществ низкое и растворяться полимер в этом растворителе не будет. Например, каучук не растворяется в воде, но хорошо растворим в углеводородных растворителях (бензол, бензин). Можно сказать, что полярные полимеры растворяются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных.

При растворении ВМС происходит взаимодействие молекул растворителя с соответствующими группами полимера, и образование сольватных слоев (оболочек), этот процесс называют сольватацией. В случае растворения полярного полимера в воде происходит гидратация полярных групп растворителем и образование гидратных слоев.

Гидратация полярных ВМС, например, белков в воде, происходит в результате ион-дипольного (электростатического) взаимодействия карбоксильных и аминогрупп (рис. 9.10) с полярными молекулами воды, энергия активации (E_a) этого процесса составляет от 50 до 200 кДж/моль. Гидратация происходит так же за счет диполь-дипольного (электронейтрального) взаимодействия, возникающего между группами $-C=O$ и диполями воды с образованием водородных связей (рис. 9.11). Энергия активации образования водородных связей значительно меньше ион-дипольного взаимодействия и составляет от 20 до 40 кДж/моль.



Рис. 9.10. Гидратация белков в воде в результате ион-дипольного взаимодействия



Рис. 9.11. Гидратация белков в воде в результате диполь-дипольного взаимодействия

Неполярные полимеры в неполярных растворителях также подвергаются сольватации с образованием связей между гидрофобными звеньями ВМС и молекулами растворителя за счет сил Ван-дер-Ваальса ($E_a = 4$ кДж/моль). Такой тип сольватации называют гидрофобным (рис. 9.12).

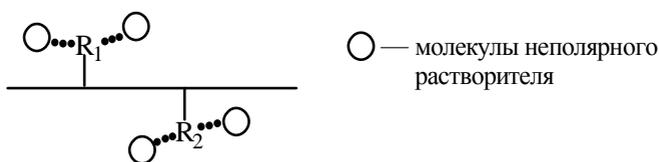


Рис. 9.12. Гидрофобная сольватация

Растворы ВМС проявляют свойства характерные как для гомогенных растворов, так и для дисперсных систем, а также собственные специфические свойства.

Аналогично дисперсным системам в растворах ВМС происходит образование ассоциатов размер, которых соизмерим с размером частиц дисперсной фазы (1–100 нм), рассеивание света, малая скорость диффузии частиц, не способность проникать через полупроницаемые мембраны, образование эмульсий, суспензий и пен.

В соответствии с современной теорией растворов ВМС, они образуют истинные растворы, в которых частицами являются макромолекулы, а не мицеллы. В связи с высокой лиофильностью растворов ВМС в них отсутствует граница раздела фаз между частицей и растворителем. Подтверждением данного факта является проявление свойств характерных растворам низкомолекулярных веществ: самопроизвольное их образование, термодинамическая устойчивость и обратимость. Под обратимостью понимают способность растворов ВМС обратимо изменять свои свойства при изменении определенных факторов (концентрации, тем-

пературы, давления, рН среды и так далее). Например, если из раствора полимера удалить часть растворителя, а потом снова добавить такое же количество жидкости, то полученный раствор будет иметь свойства исходного раствора. Примером обратимости являются процессы высаливания и лиофильной сушки.

Особенности строения ВМС проявляются при их взаимодействии с растворителем в таких специфичных свойствах, как набухание и студнеобразование.

Процесс набухания предшествует растворению полимера в растворителе. *Набуханием* называют самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением массы и объёма полимера. Явление набухания обусловлено сильным различием размеров и подвижностей молекул растворителя и ВМС. В результате контакта полимера с растворителем малые молекулы жидкости, раздвигая звенья макромолекул, быстро диффундируют в практически неподвижную матрицу полимера.

Количественная характеристика набухания – *степень набухания* (i) – величина, показывающая относительное увеличение массы полимера при набухании:

$$i = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{m_{жс}}{m_0}, \quad (9.1)$$

$$\text{или} \quad i = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (9.2)$$

где m_0 , V_0 – масса и объём сухого полимера; m , V – масса и объём набухшего полимера; $m_{жс}$ – масса поглощенной жидкости.

В процессе набухания выделяют две стадии. На первой *стадии сольватации (гидратации)* молекулы растворителя адсорбируются на поверхности ВМС, образуя плотные сольватные (гидратные) слои, называемые связанной водой. При этом выделяется теплота набухания ($\Delta_{sw}H < 0$), и наблюдается *контракция* – уменьшение объёма системы полимер-растворитель. Причиной контракции служит одновременное влияние двух факторов. При поглощении растворителя, во-первых, увеличивается объём полимера, во-вторых, межмолекулярные взаимодействия полимер-

растворитель приводят к сжатию растворителя в сольватных слоях (рис. 9.13).

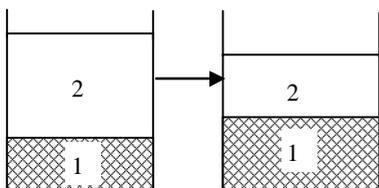


Рис. 9.13. Контракция при набухании полимера (1) в растворителе (2)

Вторая стадия – *диффузионная (осмотическая)*. Молекулы растворителя, имея малый размер и большую подвижность, под действием осмотического давления со стороны объема ВМС, диффундируют внутрь матрицы полимера. На этой стадии теплота не выделяется.

В зависимости от природы и строения ВМС набухание может быть ограниченным и неограниченным.

При *ограниченном набухании* масса полимера m и степень набухания i достигают постоянных при данных условиях (температуре, концентрации, рН) предельных значений m_{\max} и i_{\max} и далее не меняются (рис. 9.14, кривая 1). Ограничено набухают полимеры, имеющие разветвленную или сшитую структуру, в которой химические связи между полимерными звеньями, так называемые “мостики”, не позволяют молекулам полимера разъединяться и диффундировать в объем растворителя.

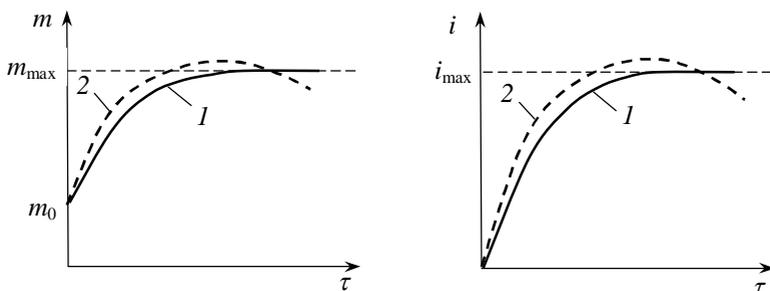


Рис. 9.14. Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания

Ограниченное набухание заканчивается либо частичным растворением ВМС (рис. 9.15), либо образованием студня. *Студнем* называют насыщенный раствор растворителя в полимере.

Жидкость, заполняющую матрицу полимера (студня), называют *интермицеллярной*. Она состоит из связанной, образующей сольватные (гидратные) слои, и свободной, или капиллярной. В случае набухания в воде количество связанной воды зависит от гидрофильности макромолекул. Чем больше полярных групп в полимере, тем более гидрофильным является ВМС, и тем больше количества связанной воды в матрице полимера.

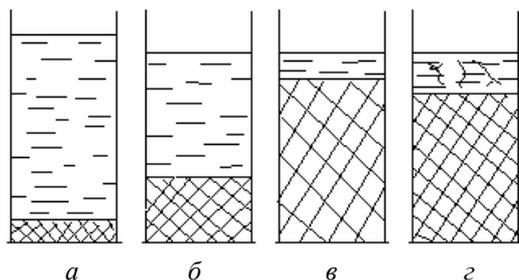


Рис. 9.15. Стадии ограниченного набухания:
а – полимер-растворитель до набухания; *б* – первая стадия;
в – вторая стадия; *г* – вторая стадия с частичным
 растворением полимера

При *неограниченном набухании* m и i достигают максимальных значений, которые затем уменьшаются за счёт растворения полимера (рис. 9.14, кривая 2). В этом случае набухание является первой стадией растворения. Неограниченно набухают полимеры со слабыми межмолекулярными связями.

Под *скоростью набухания* понимают изменение степени набухания в единицу времени (di/dt) контакта полимера с растворителем. Зависимость степени набухания от времени контакта вещества с растворителем (рис. 9.14) описывается уравнением реакции первого порядка:

$$i = i_{\max} \frac{\alpha\tau}{1 + \alpha\tau}, \quad (9.3)$$

где i_{\max} – максимальная (предельная) степень набухания; α – эмпирическая константа.

Дифференциальное уравнение скорости набухания имеет вид:

$$\frac{di}{d\tau} = k_n (i_{\max} - i), \quad (9.4)$$

где k_n – константа скорости набухания; i – степень набухания за время τ .

Интегрированием уравнения (9.4) получают формулу для расчета константы скорости набухания:

$$k_n = \frac{1}{\tau} \ln \frac{i_{\max}}{i_{\max} - i}. \quad (9.5)$$

На скорость процесса и степень набухания влияют «возраст» полимера, природа растворителя, температура и pH среды, присутствие посторонних веществ (особенно электролитов), степень измельчения продукта.

С течением времени наблюдается старение набухших полимеров, проявляющееся в постепенном сжатии сетки (матрицы), в результате чего отделяется интермицеллярная жидкость. Этот процесс называется *синерезисом*. В этой связи увеличение «возраста» полимера существенно снижает степень набухания и скорость процесса.

Повышение температуры увеличивает скорость диффузии как молекул растворителя в объем полимера, так и звеньев ВМС в объем растворителя. В результате степень и скорость набухания возрастают. В зависимости от природы полимера увеличение температуры может изменить механизм набухания: ограниченный или неограниченный. Например, ограниченно набухающий в воде желатин при комнатной температуре, начинает полностью растворяться при температуре выше 60 °С.

Введение в раствор ВМС электролита вызывает коагуляцию макромолекул и образование осадка. Этот процесс называется *высаливанием* ВМС. Механизм высаливания заключается в том, что ионы электролита, гидратируясь, оттягивают часть вода из матрицы ВМС. При высокой концентрации электролита гид-

ратная оболочка ВМС становится тонкой, раствор по количеству полимера становится пересыщенным и ВМС выпадает в осадок.

Изменение рН растворителя оказывает существенное влияние на набухание полиамфолитов, полимеров, способных в растворе диссоциировать с образованием высокомолекулярных ионов, например белков, нуклеиновых кислот, крахмала и других веществ (см. лабораторную работу № 24).

Влияние рН среды на кинетические характеристики набухания, а также массу свободной и связанной воды единицей массы полимера имеет большое значение для пищевых объектов, содержащих амфифильные соединения: аминокислоты, белки, полисахариды клетчатку. Наличие свободной и связанной воды в сырье (мясной и рыбный фарш, хлебопекарное тесто и другое) во многом определяет качество готового продукта.

Лабораторная работа № 23. Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

Цель работы: определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) ионогенного коллоидного ПАВ.

Приборы и реактивы: кондуктометр, прибор для измерения поверхностного натяжения, стаканы и мерные колбы вместимостью 100 см³, пипетки на 10, 25, 50 см³, раствор ионогенного ПАВ, например, олеата натрия концентрацией 2,0 г/дм³.

Теоретические сведения

Величина ККМ – важнейшая характеристика ПАВ, зависящая от многих факторов: длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия примесей, рН раствора, соотношения между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ. При концентрации ПАВ выше критической, соответствующей ККМ, резко изменяются физико-химические свойства, а на кривой свойство-состав появляется излом. Поэтому большинство методов определения ККМ

основано на измерении какого-либо физико-химического свойства раствора (поверхностного натяжения, электрической проводимости, показателя преломления, оптической плотности, осмотического давления) и установлении концентрации, при которой наблюдается резкое изменение этого свойства.

Изотермы поверхностного натяжения (σ) и удельной электрической проводимости (κ) от концентрации (c) коллоидных ПАВ обнаруживают при ККМ излом (см. рис. 9.2 и 9.16).

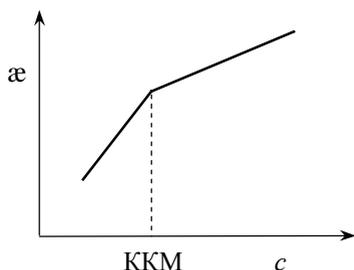


Рис. 9.16. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации растворов ПАВ

Порядок выполнения работы

Определить ККМ ионогенного коллоидного ПАВ кондуктометрическим методом.

1. В мерной колбе на 100 см³ приготовить раствор нескольких концентраций ПАВ разведением исходного раствора по схеме, приведенной в табл. 9.2. Растворы тщательно перемешать.

2. Измерить электрическую проводимость каждого из них. С этой целью налить в электрохимическую ячейку кондуктометра исследуемый раствор так, чтобы электроды были погружены в жидкость, и измерить электрическую проводимость L . (Измеряемая величина может не приводиться к электрической проводимости κ , поскольку для определения ККМ не нужны ее истинные значения, достаточно изменения электрической проводимости с ростом концентрации ПАВ.) Полученные результаты записать в табл. 9.2.

3. Построить кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации ПАВ, по значению координат точки излома определить ККМ.

Определить ККМ коллоидного ПАВ по изотерме поверхностного натяжения.

1. Приготовить растворы нескольких концентраций ПАВ разведением исходного раствора по схеме, представленной в табл. 9.2. Растворы перемешать.

2. Подготовить экспериментальную установку для измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ к работе, методика подготовки и измерений приведена в главе 6, лабораторная работа № 17.

3. Промыть сосуд для исследуемой жидкости и капилляр дистиллированной водой.

4. Определить постоянную прибора B , для этого налить в сосуд дистиллированную воду, предварительно измерив ее температуру, найти разность уровней жидкости в манометре при отрыве пузырька (максимальное значение Δh). Произвести три измерения, в расчетах использовать среднюю величину Δh . Вычислить постоянную прибора по формуле

$$B = \sigma_0 / \Delta h.$$

Поверхностное натяжение дистиллированной воды (σ_0 , Дж/м²) при температуре опыта рассчитать по уравнению:

$$\sigma_0 = (75,80 - 0,155 t) \cdot 10^{-3},$$

где t – температура, °С.

4. Измерить Δh при отрыве пузырька для приготовленных растворов ПАВ.

5. Рассчитать поверхностное натяжение раствора по формуле:

$$\sigma = B \cdot \Delta h.$$

Результаты экспериментов записать в табл. 9.2.

6. Построить изотерму поверхностного натяжения и по излому кривой определить критическую концентрацию мицеллообразования исследуемого ПАВ.

Таблица 9.2

№ колбы	$V_{\text{исх. р-ра}}, \text{см}^3$	Концентрация c полученного раствора в		$L, \text{См}$	Результаты измерения поверхностного натяжения			
		г/дм^3	ммоль/дм^3		$h_1, \text{м}$	$h_2, \text{м}$	$\Delta h, \text{м}$	$\sigma, \text{Дж/м}^2$
1	1							
2	3							
3	5							
4	7							
5	10							
6	15							
7	17							
8	20							
9	25							
10	30							
11	35							
12	40							
13	45							
14	50							

7. Определить относительную погрешность найденного значения ККМ относительно справочной величины для каждого из способов. Сделать вывод, какой из способов определения ККМ более точен.

Контрольные вопросы и задания

1. Привести группы ПАВ согласно классификации Ребиндера. Какие ПАВ могут образовывать мицеллы?
2. Как влияет природа растворителя на мицеллообразование коллоидных ПАВ?
3. Что называют критической концентрацией мицеллообразования коллоидных ПАВ?
4. Объяснить любой из методов определения ККМ.
5. Объяснить механизм процесса солюбилизации.
6. Какие свойства коллоидных ПАВ наиболее применимы на практике?
7. Привести примеры применения коллоидных ПАВ.

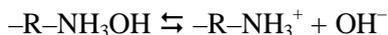
Лабораторная работа № 24.
Изучение кинетики ограниченного набухания
высокомолекулярных соединений

Цель работы: изучение закономерностей процесса ограниченного набухания высокомолекулярных соединений, определение предельной степени набухания и константы скорости ограниченного набухания полимера, выяснение влияния рН водного раствора на набухание.

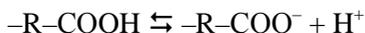
Материалы: желатин, крахмал, казеин, целлюлоза, пищевые волокна и другие ВМС.

Теоретические сведения

К полиэлектролитам относят белки, нуклеиновые кислоты, вещества, которые имеют как основную $-\text{NH}_3\text{OH}$, так и кислотную $-\text{COOH}$ группы. В водном растворе в зависимости от рН среды полярные группы диссоциируют по-разному, и поэтому макромолекула белка приобретает определенный заряд. В кислой среде идет диссоциация основных групп:



за счет чего макромолекула заряжается положительно. В щелочной среде наоборот идет диссоциация кислотных групп:



и молекула заряжается отрицательно. Одноименно заряженные участки макромолекулы не позволяют ей свернуться в клубок, что облегчает проникновение молекул растворителя и гидратацию цепей ВМС. Степень набухания белков в этом случае возрастает и имеет высокие значения.

Состояние полимера, при котором число разноименных зарядов в белковой молекуле одинаково, то есть суммарный заряд полиамфолита равен нулю, называется *изоэлектрическим*. Значение рН раствора, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется *изоэлектрической точкой* (рI или ИЭТ). Степень набухания полиамфолита в изоэлектрической точке

резко снижается вследствие сворачивания цепи полимера в глобулу (рис. 9.17) за счет притяжения друг к другу положительно и отрицательно заряженных групп макромолекулы.

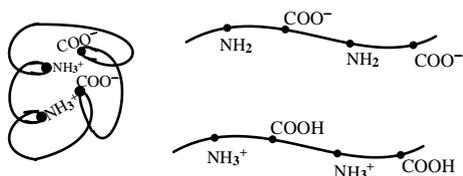


Рис. 9.17. Сворачивание линейных макромолекул белка в глобулу

Диффузия молекул растворителя в объем глобулы затруднена, что резко снижает степень и скорость набухания, предельная степень набухания в ИЭТ имеет наименьшее значение (рис. 9.18).

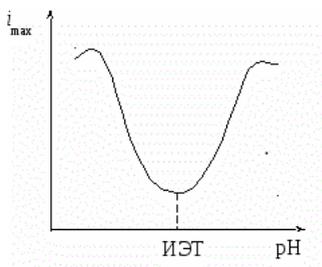


Рис. 9.18. Зависимость предельной степени набухания белков от pH среды

Порядок выполнения работы

1. Набухόμεтр (рис. 9.19) заполнить растворителем так, чтобы резервуар 1 был свободен.
2. Зафиксировать объем растворителя, установив уровень жидкости в градуированной трубке 2 на нулевую отметку.
3. Водонепроницаемый контейнер (мешок из тонкого хлопка и другой ткани) с исследуемым веществом, поместить в резервуар 1, который затем плотно закрыть пробкой.
4. Набухόμεтр повернуть на 180° , приводя в контакт образец и жидкость. После 30 с контакта полимера с растворителем набухόμεтр вернуть в исходное положение и подождать несколько секунд, чтобы вся жидкость с контейнера стекла в резервуар и трубку.

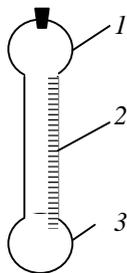


Рис. 9.19. Набухомер:
 1 – резервуар для ВМС; 2 – трубка с
 градуированной шкалой; 3 – запасной
 резервуар для растворителя

5. Измерить по градуированной шкале 2 уровень оставшейся жидкости в набухомере.

6. Относительно нулевой отметки определить объем растворителя поглощенный образцом за это время.

Измерения повторить 10 раз, удлиняя продолжительность контакта образца и растворителя (по указанию преподавателя).

Полученные результаты записать в табл. 9.3, указав исследуемое вещество, массу образца, начальный уровень растворителя, температуру и рН растворителя.

Обработка опытных данных

1. По полученным опытным данным по формуле (9.1) или (9.2) определить степень набухания вещества в растворителе. Для воды и разбавленных водных растворов кислоты и щелочи массу поглощенной жидкости $m_{ж}$ заменяют ее объемом $V_{ж}$. Результаты записать в табл. 9.3.

Таблица 9.3

Исследуемое ВМС _____ рН раствора _____

Продолжительность, мин		Объем поглощенной жидкости $V_{ж}$, см ³	Степень набухания i , см ³ /г	1/τ	1/i
отдельной стадии Δτ	процесса τ				

2. Определить предельную степень набухания i_{max} . Для этого уравнение (9.3) привести к линейному виду:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{max}} + \frac{1}{i_{max}} \frac{1}{\alpha \tau}.$$

Затем, построив график в виде зависимости $1/i = f(1/\tau)$, определить i_{\max} (рис. 9.20).

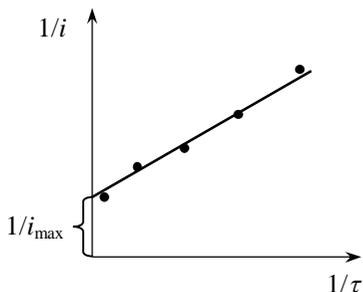


Рис. 9.20. Графическое определение предельной степени набухания

3. По уравнению (9.5) рассчитать константу скорости набухания k_n в различные моменты времени и ее среднее значение.

4. Аналогичные измерения и расчеты выполнить при нескольких значениях рН водного раствора. Результаты записать в табл. 9.4.

Таблица 9.4

Исследуемое вещество _____

рН							
i_{\max} , Г/Г							
k_n , мин ⁻¹							

5. По полученным данным построить графики зависимостей $k_n = f(\text{pH})$ и $i_{\max} = f(\text{pH})$. Сделать вывод о влиянии рН на константу скорости набухания и предельную степень набухания.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризовать процесс ограниченного набухания ВМС. Привести примеры.
2. На какие стадии разделяется процесс набухания?
3. Что такое контракция?
4. Что такое синерезис?
5. Как влияет строение молекулы ВМС на набухание?

6. Описать последовательность расчета константы скорости ограниченного набухания.
7. Как влияет рН растворителя на степень набухания белков?

Лабораторная работа № 25.

Изучение гидрофильных свойств высокомолекулярных соединений (ВМС)

Цель работы: овладение методикой определения гидрофильности ВМС; определение теплоты набухания и удельной массы связанной воды в водных растворах, установление влияния рН раствора на гидрофильные свойства полимера.

Приборы, реактивы и материалы: калориметрическая установка, растворы соляной кислоты и гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/дм³, ВМС (желатин, крахмал, казеин, целлюлоза, пищевые волокна и другие).

Теоретические сведения

Набухание ВМС начинается со стадии гидратации (или сольватации), в результате которой полярные группы, имеющиеся в боковых ответвлениях полимерной цепи, взаимодействуют с молекулами низкомолекулярной жидкости, например водой. Этот процесс сопровождается экзотермическим тепловым эффектом, который называется *теплотой набухания*.

Интегральной теплотой набухания (Q) называют общее количество теплоты, выделившееся при набухании 1 г сухого полимера. Теплота набухания зависит от природы полимера и растворителя. Для полимера с большим числом полярных групп теплота набухания достаточно велика, для неполярного полимера в неполярной жидкости – мала.

Для второй стадии характерно резкое снижение теплоты набухания, прекращение контракции и увеличение объема и массы полимера. Эту стадию набухания часто называют диффузионной или капиллярной вследствие односторонней диффузии растворителя в матрицу полимера.

В связи с этим, различают две формы воды в набухающих полимерах: *связанную*, или гидратационную, и *свободную*, или капиллярную. Связанная вода обладает свойствами отличными от свойств воды в макрообъеме – большей плотностью, пониженной в ней растворимостью веществ, сниженной температурой замерзания (до $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже) и так далее.

Присутствие связанной воды в почве, растениях, живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, определяет морфологические структуры клеток и тканей. Связанная вода прочно удерживается веществом и удаляется только при соблюдении особых режимов сушки. С течением времени наблюдается старение набухших полимеров (синерезис), проявляющееся в постепенном сжатии сетки (матрицы), в результате чего выделяется интермицеллярная жидкость – в первую очередь свободная, а затем и связанная вода. К синерезису относится отделение сыворотки при свертывании молока, появление «слезы» в твердых сырах и другое.

Теплота набухания ВМС, а следовательно, и количество связанной воды в биополимерах зависит от числа полярных групп, с которыми она взаимодействует, образуя водородные связи. На основе этого разработана методика определения гидрофильности ВМС по теплоте набухания. Определив теплоту набухания, можно оценить количество воды, связываемой полимером.

Экспериментально установлено, что энергия перехода единицы массы воды из свободного состояния в связанное составляет около 80 кал (334,4 Дж). Массу воды, связываемой одним граммом полимера, x , г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ ВМС, можно рассчитать по формуле:

$$x = \frac{Q_{\text{уд}}}{334,4}, \quad (9.6)$$

где Q – удельная теплота набухания, Дж/г.

Теплоту набухания ВМС определяют калориметрическим методом, который подробно описан в лабораторной работе № 1 с

помощью калориметра совмещенного с персональным компьютером (рис. 1.2).

Тепловой эффект набухания навески полимера (Q , Дж) рассчитывают по формуле:

$$Q = C_{\kappa} \Delta T_1,$$

где C_{κ} – тепловое значение (полная теплоемкость) калориметра, Дж/К; ΔT_1 – изменение температуры в главном периоде калориметрического опыта при взаимодействии полимера с растворителем, К.

Полная теплоемкость калориметра определяется растворением вещества с известной теплотой растворения, например, хлорида калия. Тогда

$$C_{\kappa} = \frac{Q_{cm}}{\Delta T_2},$$

где Q_{cm} – теплота растворения стандартного вещества (справочная величина), Дж; ΔT_2 – изменение температуры при растворении навески стандартного вещества, К.

Порядок выполнения работы

1. Изучить схему установки и методику выполнения калориметрических измерений, приведенные в лабораторной работе № 1.

2. Определить тепловое значение калориметра (C_{κ}), измерив изменение температуры при растворении навески стандартного вещества (КС1) – ΔT_2 .

3. Определить удельную теплоту набухания полимера ($Q_{уд}$). Для этого: получить температурный ход набухания навески ВМС (по указанию преподавателя), графически определить изменение температуры (ΔT_1) при набухании ВМС. Удельную интегральную теплоту набухания рассчитать по формуле:

$$Q_{уд} = \frac{C_{\kappa} \Delta T_1}{m},$$

где ΔT_1 – изменение температуры при набухании навески ВМС; m – масса навески ВМС.

Результаты измерений записать в табл. 9.5.

Таблица 9.5

Исследуемое вещество _____,
 масса вещества $m =$ _____ г.

$\Delta T_1, \text{К}$	$\Delta T_2, \text{К}$	$Q, \text{Дж}$	$Q_{\text{уд}}, \text{Дж/г}$

3. Рассчитать массу связанной (гидратной) воды для ВМС по формуле (9.6).

4. Провести измерения в растворах с разным значением рН (по указанию преподавателя).

Результаты записать в табл. 9.6.

Таблица 9.6

рН							
$Q_{\text{уд}}, \text{Дж/г}$							
$x, \text{г/г}$							

5. Построить график зависимости $x = f(\text{рН})$, сделать вывод о влиянии рН водного раствора на гидрофильность полимера.

Контрольные вопросы и задания

1. Описать две стадии процесса набухания ВМС.
2. Что такое связанная вода в полимере? Что такое свободная вода в полимере?
3. Описать методику определения массы связанной воды.
4. При каких значения рН белок имеет минимальную степень набухания в водных растворах ? Объяснить данное явление.
5. Объяснить явление синерезиса в белковых студнях.
6. Описать устройство калориметра, назначение его основных частей. Что такое тепловое значение калориметра и как оно определяется?
7. Из каких стадий состоит температурный ход калориметрического опыта определения теплоты набухания ВМС?

Расчетно-практическая работа № 9.

Изучение кинетики ограниченного набухания ВМС

По экспериментальным данным зависимости объема поглощенной жидкости ($V_{ж}$) от времени ограниченного набухания (τ) высокомолекулярного соединения (ВМС), приведенным в табл. 9.7:

1) рассчитать степень набухания (i) по формуле (9.1), если масса сухого ВМС равна m_0 (табл. 9.7);

2) определить предельную степень набухания (i_{\max}) и коэффициент α графически, для этого уравнение (9.3) привести к виду

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\max}} + \frac{1}{\alpha i_{\max}} \frac{1}{\tau}$$

и описать экспериментальные данные линейной функцией $1/i = f(1/\tau)$, затем определить значение свободного члена (a) и углового коэффициента (b) полученного линейного уравнения $y = a + bx$ и найти значения предельной степени набухания $i_{\max} = 1/a$ и коэффициента $\alpha = 1/(b \cdot i_{\max}) = a/b$;

3) определить скорость набухания для времени τ_x (табл. 9.8) по формуле, полученной дифференцированием уравнения (9.3):

$$\frac{di}{d\tau} = \frac{\alpha \cdot i_{\max}}{(1 + \alpha\tau)^2};$$

4) построить кинетическую кривую набухания ВМС в координатах $i = f(\tau)$;

5) вычислить константу скорости набухания по уравнению (9.4) для каждого момента времени, приведенному в табл. 9.7, и найти среднее значение величины.

Таблица 9.7

Задание для выполнения РПР

X	$m_0 \cdot 10^3$, кг	Экспериментальные данные				
		τ , мин	50	100	150	200
0	0,50	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	2,2	3,9	5,2	5,9
		τ , мин	50	100	150	200
1	0,55	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	2,4	4,0	5,5	6,2
		τ , мин	50	100	150	200
2	0,60	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	2,5	4,1	5,7	6,4
		τ , мин	50	100	150	200
3	0,65	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	3,0	5,8	7,7	8,4
		τ , мин	50	100	150	200
4	0,70	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	3,5	6,3	8,3	9,1
		τ , мин	50	100	150	200
5	0,75	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	4,0	7,5	9,5	10,1
		τ , мин	50	100	150	200
6	0,80	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	4,5	8,0	10,6	11,4
		τ , мин	50	100	150	200
7	0,90	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	5,5	10,3	13,6	14,8
		τ , мин	50	100	150	200
8	1,0	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	6,1	10,5	14,3	15,4
		τ , мин	50	100	150	200
9	1,1	$V_{ж} \cdot 10^6$, м ³	6,5	12,2	16,1	18,1
		τ , мин	50	100	150	200

Таблица 9.8

Задание для выполнения РПР

Y	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
τ_x , мин	75	90	110	25	41	37	86	120	130	73

Основные термины и определения

Агрегативная устойчивость – способность дисперсной системы сохранять неизменной во времени размеры частиц и их индивидуальность.

Адгезия (прилипание) – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии частиц поверхностных слоев двух конденсированных фаз.

Адсорбция – процесс самопроизвольного концентрирования вещества на поверхности раздела фаз (обогащение поверхностного слоя одним из компонентов раствора).

Адсорбент – это вещество (чаще твердая или жидкая фаза), на поверхности которой происходит концентрирование (адсорбция) одного из компонентов раствора.

Адсорбтив – это адсорбируемое вещество, находящееся в объеме фазы, из которой происходит адсорбция.

Адсорбат – это адсорбируемое вещество, находящееся на поверхности адсорбента

Адсорбция предельная (A_{\max}) показывает максимальное количество адсорбата, приходящееся на единицу поверхности адсорбента.

Азеотропной называют нераздельно кипящую жидкую смесь, в которой состав жидкости и состав равновесного с нею пара одинаковы.

Амфифильные вещества – это вещества, имеющие амфифильное строение и обладающие одновременно лиофильными (гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами. Эти вещества хорошо растворимы как лиофильных (полярных), так и в лиофобных (неполярных) жидкостях.

Аэрозоли – это дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой.

Блок-сополимеры – это полимеры, в макромолекулах которых сравнительно длинные последовательности звеньев одного мономера чередуются с блоками другого мономера.

Время полупревращения ($\tau_{1/2}$) – это время, за которое прореагирует половина исходного вещества.

Выходом продуктов реакции называют равновесные концентрации образующихся в результате реакции веществ.

Гетерогенной называется система, состоящая из нескольких однородных частей (фаз), разделенных поверхностью раздела и находящихся в динамическом равновесии.

Двойной электрический слой (ДЭС) – это пространственное разделение зарядов на межфазной поверхности. Или тонкий слой сплошной среды, прилегающий к заряженной поверхности частицы дисперсной фазы, в котором ионы противоположного знака заряда (противоионы), компенсируют электрический заряд поверхности.

Десорбция – процесс, перехода адсорбированного вещества (адсорбата) из поверхностного слоя в объем фазы.

Дисперсными системами называют гетерогенные, преимущественно микрогетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном состоянии, то есть, раздроблена и равномерно распределена по объему другой фазы.

Дисперсная фаза – это раздробленная (прерывная) фаза дисперсной системы.

Дисперсионная среда – это нераздробленная (непрерывная) часть дисперсной системы, в которой равномерно распределены частицы дисперсной фазы.

Дисперсность (D) – это количественная величина, обратная определяющему (характерному) размеру частиц дисперсной фазы.

Изоэлектрическая точка – это рН раствора ВМС, при котором число разноименных зарядов в макромолекуле одинаково, т.е. суммарный заряд молекулы полиамфолита равен нулю.

Индиферентные электролиты (противоионы) – это ионы, присутствие которых в растворе не вызывает изменения потенциала ядра мицеллы гидрофобного золя.

Интегральной энтальпией растворения ($\Delta_s H_T^0$) называют количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в процессе смешения n_1 моль вещества A_1 и n_2 моль вещества A_2 при постоянной температуре и давлении.

Интегральной теплотой набухания (Q) называют общее количество теплоты, выделившееся при набухании 1 г сухого полимера.

Интенсивные свойства – это такие свойства, которые зависят только от состава раствора и не зависят от массы, например, давление насыщенного пара.

Ион-коагулятор – это ион электролита, имеющий заряд противоположный заряду коллоидной частицы золя.

Ионный обмен – это обратимая реакция эквивалентного обмена ионами между твердым веществом (ионитом) и раствором электролита.

Капиллярная конденсация – это превращение газа в жидкость в капиллярах или порах твердых тел.

Капиллярное давление – это избыточное давление, возникающее под искривленной поверхностью раздела фаз.

Катализом называется изменение скорости реакции под действием веществ (катализаторов), которые в конце процесса остаются химически неизменными.

Коагуляция – это укрупнение частиц твердой дисперсной фазы в результате их взаимодействия.

Коалесценция – слияние капель жидкости или пузырьков газа внутри подвижной дисперсионной среды (жидкости или газа) и образование частиц большего размера.

Коллигативными называются свойства разбавленных растворов нелетучих веществ, не зависящие от природы растворенного вещества и определяющиеся только его концентрацией и природой растворителя: понижение давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем, понижение температуры замерзания (криоскопия) и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем (эбуллиоскопия), осмос.

Коллоидная химия – это наука, изучающая свойства и явления, происходящие в дисперсных системах.

Коллоидные системы – дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размер 10^{-9} - 10^{-7} м (1-100 нм), промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами.

Коллоидные ПАВ – это поверхностно-активные вещества, способные в растворах образовывать агрегаты-мицеллы, состоящие из большого числа молекул (от 20 до 100).

Компонентом называют индивидуальное вещество, приращение концентрации которого независимо и отражает все возможные изменения в составе системы.

Константа скорости реакции (k) численно равна скорости реакции при условии, что концентрация всех реагирующих веществ равна единице.

Контракция – уменьшение объёма системы полимер – растворитель при набухании полимера.

Конформацией (от лат. conformatio — форма, построение, расположение) называют энергетически неравноценные пространственные расположения атомов в молекуле ВМС определенной конфигурации, обусловленные поворотом вокруг простых связей или изгибом связи.

Коэффициент распределения равен отношению равновесных концентраций распределяющегося вещества в двух соприкасающихся, но не смешивающихся растворителях, есть величина постоянная при $T = \text{const}$.

Ксерозоли – это дисперсные системы, у которых дисперсионная среда имеет твердое агрегатное состояние.

Критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) – это концентрация ПАВ, при которой в растворе образуются мицеллы.

Кристаллогидраты – это кристаллические соединения, содержащие в своей структуре молекулы воды.

Лиозоли – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

Мезопористые молекулярные сита – это сорбенты, избирательно поглощающие из окружающей среды вещества, молекулы которых не превышают определённых размеров.

Молекулярность реакции – это количество частиц, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия.

Молярная электрическая проводимость (λ) – это электрическая проводимость объема раствора с молярной концентрацией электролита равной 1 моль/м³ и находящегося между двумя парал-

лельными электродами, расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Мицеллы – это частица дисперсной фазы с прилегающим двойным электрическим слоем (частицы в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра очень малого размера, окруженного стабилизирующей оболочкой адсорбированных ионов и молекул растворителя).

Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением массы и объема полимера.

Неиндифферентные электролиты (противоионы) – это электролиты содержащие ионы, способные дотраивать кристаллическую решетку частицы (агрегата), присутствие которых в растворе вызывает изменения потенциала ядра мицеллы гидрофобного золя.

Осмозом называют самопроизвольное проникновение растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану.

Осмотическое давление (π) – это давление, которое необходимо приложить к раствору для предотвращения осмоса и приведения системы в равновесие.

Пены – высококонцентрированные дисперсные системы, состоящие из пузырьков газа, отделенных друг от друга тонкими твердыми или жидкими пленками.

Пептизация – это перевод осадка в коллоидное состояние при помощи веществ (пептизаторов), восстанавливающих на поверхности частиц стабилизирующие структуры.

Пленки Ленгмюра - Блоджетт – это монослой или последовательность монослоев амфифильного вещества (ПАВ), формирующихся на водной поверхности с последующим их нанесением на твердую поверхность (подложку).

Поверхностные явления – это процессы, протекающие на границе раздела фаз и сопровождающиеся самопроизвольным снижением поверхностной энергии.

Поверхностное натяжение – это работа обратимого изотермического процесса, направленная на образование единицы площа-

ди межфазной поверхности при постоянных объеме, давлении и составе жидкости.

Поверхностно-активные вещества – это химические соединения дифильного строения, которые, концентрируясь на поверхности раздела термодинамических фаз, вызывают снижение поверхностного натяжения.

Поверхностная активность – это количественная характеристика способности вещества понижать поверхностное натяжение.

Полиэлектролитами называют ВМС, макромолекулы которых содержат ионогенные группы, способные в растворах диссоциировать на ионы.

Порог быстрой коагуляции – это концентрация электролита в коллоидной системе, при которой начинаются видимые изменения.

Потенциалопределяющие ионы – это ионы, обеспечивающие появление электрического заряда на поверхности частицы дисперсной фазы.

Процессом называется любое изменение в системе, приводящее к изменению хотя бы одного параметра ее состояния.

Рассеяние света – рассеяние электромагнитных волн видимого диапазона при их взаимодействии с веществом.

Раствором называется гомогенная система, состоящая не менее чем из двух независимых компонентов, в каждом элементарном объеме которого одинаковые физические, химические и термодинамические свойства.

Седиментация – это оседание частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести, приводящее к разрушению дисперсной системы.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость – это способность дисперсной системы противостоять действию силы гравитации (тяжести), в результате воздействия которой происходит осаждение частиц дисперсной фазы.

Синерезис – это явление самопроизвольного выделения жидкости из студней или гелей, сопровождающееся уплотнением пространственной структурной сетки и уменьшением их объема.

Скорость гомогенной химической реакции (w) – это изменение количества реагирующего вещества в единицу времени в единице реакционного объема.

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

Скоростью набухания – это изменение степени набухания в единицу времени (di/dt) контакта полимера с растворителем.

Сложными реакциями называются реакции, протекающие в несколько стадий, которые определенным образом связаны между собой через исходные вещества и промежуточные соединения.

Смачивание – это взаимодействие жидкости с твердой или более плотной жидкой фазой при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых газ (воздух).

Солюбилизация – растворение в растворах коллоидных ПАВ веществ, которые в данной жидкости обычно нерастворимы.

Стандартное состояние – это устойчивое агрегатное состояние чистого вещества при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) и заданной температуре.

Стандартной энтальпией образования ($\Delta_f H^0_j$) соединения называют изменение энтальпии в реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ, взятых в стандартном состоянии.

Стандартная теплота сгорания ($\Delta_c H^0_j$) – это количество теплоты, которое выделяется при окислении 1 моль вещества молекулярным кислородом до высших оксидов в стандартных условиях.

Стандартным потенциалом называют электродный потенциал при активностях компонентов, участвующих в электродной реакции, равной единице.

Студнем называют насыщенный раствор растворителя в полимере.

Тепловой эффект – это количество теплоты, которое система выделяет или поглощает в необратимо протекающем процессе при постоянной температуре.

Теплотой образования кристаллогидрата называется тепловой эффект образования его 1 моль из твердой безводной соли и определенного количества воды.

Термодинамическая система – это тело или совокупность тел, выделяемых в пространстве с помощью реально существующей или воображаемой границы. Иными словами, система – это та часть материального мира, которая является предметом наблюдения или исследования.

Термодинамическая вероятность – это число микросостояний, с помощью которых реализуется данное макросостояние системы.

Термодинамическим потенциалом называют функцию состояния, убыль которой в обратимо протекающем процессе при постоянстве определенных параметров равна максимальной полезной работе.

Удельная поверхность – площадь межфазной поверхности, отнесенная к единице массы или объема дисперсной фазы.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита (κ) – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по одному квадратному метру и расположенными на расстоянии одного метра друг от друга.

Устойчивостью системы – способность дисперсной системы сохранять неизменными во времени размер частиц дисперсной фазы (дисперсность) и распределение их по объему системы.

Фазой называют однородную по составу и физическому состоянию часть системы, ограниченную поверхностью раздела.

Фазовое превращение – процесс изменения агрегатного состояния вещества.

Физическая химия – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики. Физическая химия изучает свойства вещества и химические реакции в совокупности с сопутствующими им физическими явлениями.

Химический потенциал – это работа по изменению количества данного компонента на единицу при постоянных внешних параметрах и количестве всех других компонентов, составляющих данную систему.

Частичная концентрация – это число частиц дисперсной фазы в единице объема системы.

Числом переноса называют долю электричества, переносимого ионами данного вида.

Экстенсивные свойства – свойства, зависящие от массы термодинамической системы, например, объем (V), внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энергия Гиббса (G), энтропия (S), теплоемкость (C_p).

Экстракция – процесс извлечения растворенного вещества (целевого компонента) из раствора с помощью другого растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с первым.

Электролиты – это химические вещества, которые в растворе диссоциируют на ионы и сообщают растворам способность проводить электрический ток.

Электрохимическим (или гальваническим) элементом называют устройство из двух электродов, в котором химическая энергия превращается в электрическую.

Электрофорез – направленное движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электроосмос – движение дисперсионной среды через неподвижную капиллярно-пористую перегородку под действием внешнего электрического поля.

Эмульсии – дисперсные системы, в которых дисперсионная фаза и дисперсионная среда являются взаимно нерастворимыми или плохо растворимыми жидкостями

Энергия активации – это избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, для того чтобы вступить в химическую реакцию.

Эффект Тиндаля, рассеяние Тиндаля – оптический эффект, рассеяние света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду, обычно наблюдается в виде светящегося конуса (конус Тиндаля), видимого на темном фоне.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Афанасьев, Б. Н. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: Лань, 2012. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/4312>. – Загл. с экрана.

Вережников, В. Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ [Электронный ресурс]: учеб. пособие / В. Н. Вережников, И. И. Гермашева, М. Ю. Крысин. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: Лань, 2015. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/64325>. – Загл. с экрана.

Гамеева, О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии [Электронный ресурс]: учеб. пособие / О. С. Гамеева – Электрон. дан. – Санкт-Петербург: Лань, 2017. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/reader/book/92621/#1>. – Загл. с экрана.

Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Спец. лит-ра, 2009. – 232 с.

Кудряшева, Н. С. Физическая химия [Текст]: учебник для бакалавров (гриф МО) / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. – М. : Юрайт, 2012. – 340 с.

Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды [Текст] / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 384 с.

Физическая и коллоидная химия [Текст] : практикум : учеб. пособие для студ., обуч. по направлению 270800 (гриф УМО) / П. М. Кругляков [и др.]. – СПб.; М. ; Краснодар : Лань, 2013. – 208 с.

Физическая химия. Теория и задачи [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю. П. Акулова, С. Г. Изотова, О. В. Проскурина, И. А. Черепкова. – Электрон. дан. – Санкт-Петербург : Лань, 2018. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/110903> – Загл. с экрана.

Щукин, Е. Д. Коллоидная химия [Текст] / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Юрайт, 2012. – 444 с.

Оглавление

От автора.....	3
Список условных обозначений и сокращений.....	4
Некоторые физические постоянные.....	6
Раздел 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.....	7
ГЛАВА 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ... 9	9
1.1. Термохимия.....	10
1.2. Энтропия. Второе начало термодинамики.....	16
1.3. Термодинамические потенциалы, их изменение в само- произвольных процессах.....	22
Лабораторная работа № 1. Определение теплового эффекта растворения соли.....	27
Лабораторная работа № 2. Определение теплоты образования твердого раствора....	35
Лабораторная работа № 3. Определение теплоты образования кристаллогидрата.....	36
Расчетно-практическая работа № 1. Определение изменения термодинамических характери- стик химической реакции.....	39
ГЛАВА 2. УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ..... 43	43
2.1. Растворы.....	44
2.2. Гетерогенные системы.....	49
2.3. Однокомпонентная двухфазная система. Уравнение Клаузиуса - Клапейрона.....	50
2.4. Равновесие в гетерогенных системах, состоящих из двух и более компонентов.....	53
2.5. Коллигативные свойства растворов.....	58
Лабораторная работа № 4. Определение температуры кипения индивидуальных жидкостей.....	63
Лабораторная работа № 5. Изучение распределения йода между водой и органиче- ским растворителем.....	66
Лабораторная работа № 6. Изучение равновесия в трехкомпонентных жидких сис- темах с ограниченной растворимостью.....	70

Лабораторная работа № 7.	
Изучение равновесия «жидкость-пар» в бинарных системах	75
Расчетно-практическая работа № 2.	
Построение диаграммы состояния индивидуального вещества.....	81
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	84
3.1. Изотерма химической реакции.....	84
3.2. Влияние температуры и давления на химическое равновесие	90
Лабораторная работа № 8.	
Исследование химического равновесия реакции этерификации.....	92
Расчетно-практическая работа № 3.	
Расчет теоретического выхода продуктов в равновесных химических реакциях.....	98
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	102
4.1. Свойства растворов электролитов.....	102
4.2 Электрическая проводимость растворов электролитов.	107
4.3. Термодинамика электрохимических процессов. Электродвижущие силы и электродные потенциалы.....	112
Лабораторная работа № 9.	
Исследование электрической проводимости растворов электролитов различной концентрации.....	119
Лабораторная работа № 10.	
Определение разности потенциалов электрохимического элемента Даниэля-Якоби.....	124
Лабораторная работа № 11.	
Определение среднеионного коэффициента активности сильного электролита.....	130
Расчетно-практическая работа № 4.	
Описание химических реакций, протекающих в гальванических элементах.....	133
ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ.....	136
5.1. Формальные кинетические уравнения односторонних (необратимых) реакций.....	137

5.2. Методы определения порядка реакции.....	140
5.3. Сложные реакции.....	145
5.4. Влияние температуры на константу скорости реакции...	148
5.5. Катализ.....	150
Лабораторная работа № 12.	
Кинетика реакции йодирования ацетона.....	153
Лабораторная работа № 13.	
Кинетика реакции гидролиза этилацетата в кислой среде.	158
Лабораторная работа № 14.	
Кинетика реакции гидролиза этилацетата в щелочной среде.....	161
Лабораторная работа № 15.	
Кинетика реакции инверсии сахарозы.....	164
Расчетно-практическая работа № 5.	
Описание кинетики химических реакций, протекающих при различных температурах.....	167
Раздел 2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.....	169
ГЛАВА 6. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ.....	172
6.1. Дисперсность.....	172
6.2. Термодинамические характеристики поверхности.....	174
6.3. Поверхностные явления.....	178
6.4. Адсорбция. Теории и уравнения адсорбции.....	179
Лабораторная работа № 16.	
Адсорбция уксусной кислоты из водных растворов на активированном угле.....	190
Лабораторная работа № 17.	
Определение поверхностной активности ПАВ.....	195
Лабораторная работа № 18.	
Определение адсорбции и молекулярных характеристик поверхностно-активных веществ (ПАВ).....	202
Расчетно-практическая работа № 6.	
Расчет адсорбции по изменению поверхностного натяжения растворов.....	205
ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	207

7.1. Формирование на межфазной поверхности двойного электрического слоя.....	207
7.2. Электрокинетические явления.....	212
Лабораторная работа № 19.	
Определение электрокинетического потенциала гидрофобного золя.....	217
Расчетно-практическая работа № 7.	
Определение структуры ДЭС и величины электрокинетического потенциала гидрофобного золя.....	221
ГЛАВА 8. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	223
Лабораторная работа № 20.	
Концентрационная коагуляция золя гидроксида железа....	231
Лабораторная работа № 21.	
Нейтрализационная коагуляция. Взаимная коагуляция положительного и отрицательного зольей йодида серебра...	235
Лабораторная работа № 22.	
Агрегативная устойчивость золя гидроксида железа.	
Защитное действие желатина.....	237
Расчетно-практическая работа № 8.	
Изучение кинетики коагуляции гидрофобных зольей.....	238
ГЛАВА 9. ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	240
9.1. Свойства растворов коллоидных ПАВ.....	243
9.2. Свойства растворов высокомолекулярных веществ....	251
Лабораторная работа № 23.	
Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ).....	260
Лабораторная работа № 24.	
Изучение кинетики ограниченного набухания высокомолекулярных соединений.....	264
Лабораторная работа № 25.	
Изучение гидрофильных свойств высокомолекулярных соединений (ВМС).....	268
Расчетно-практическая работа № 9.	
Изучение кинетики ограниченного набухания ВМС.....	272
Основные термины и определения.....	274
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	283

Учебное издание

БОНДАРЕВА Лариса Петровна
МАСТЮКОВА Татьяна Васильевна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
(Теория и практика)

Подписано в печать 03.06. 2019. Формат 60× 84 1/ 16.
Усл. печ. л. 16,7. Тираж 50 экз. Заказ . С –30.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)
Отдел полиграфии ФГБОУ ВО «ВГУИТ»
Адрес университета и отдела полиграфии:
394036, Воронеж, пр. Революции, 19