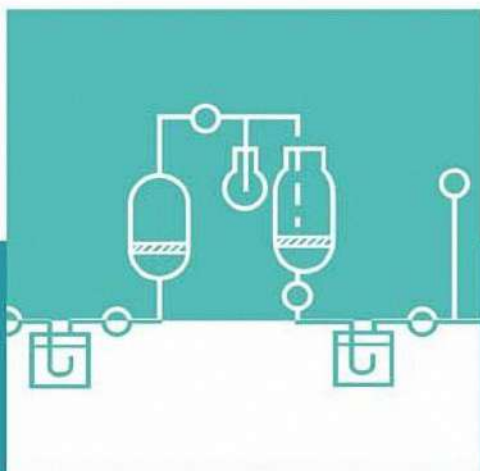


СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Практикум

П. М. Кругляков
А. В. Нуштаева
Н. Г. Вилкова
Н. В. Кошева



E.LANBOOK.COM

П. М. КРУТЛЯКОВ,
А. В. НУШТАЕВА,
Н. Г. ВИЛКОВА,
Н. В. КОШЕВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ПРАКТИКУМ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
2020

УДК 544
ББК 24.6я723

Ф 50 **Физическая и коллоидная химия. Практикум :**
учебное пособие для СПО / П. М. Кругляков,
А. В. Нуштаева, Н. Г. Вилкова, Н. В. Кошева. — Санкт-
Петербург : Лань, 2020. — 208 с. : ил. — Текст : не-
посредственный.

ISBN 978-5-8114-5807-3

Приведены краткие теоретические сведения, методики выполнения лабораторных работ и контрольные вопросы по разделам «Физическая химия» и «Коллоидная химия». Практикум разработан на кафедре химии Пензенского государственного аграрного университета (кафедра «Почвоведение, агрохимия и химия») и предназначено для студентов сузов, обучающихся по специальностям, входящим в УГП: «Науки о земле», «Химические технологии», «Промышленная экология и биотехнологии», «Техносферная безопасность и природообустройство», «Технологии материалов», «Фармация».

УДК 544
ББК 24.6я723

Рецензенты:

Ю. П. ПЕРЕЛЫГИН — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой химии Пензенского государственного университета;
В. Т. ФОМИЧЕВ — доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой общей и прикладной химии Волгоградского архитектурно-строительного университета;
Л. С. ГРИГОРЬЕВА — кандидат химических наук, профессор кафедры ПСМ и ПХ Московского государственного строительного университета.

*Петр Максимович КРУГЛЯКОВ, Алла Владимировна НУШТАЕВА,
Наталья Георгиевна ВИЛКОВА, Наиля Вафаевна КОШЕВА*

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ. ПРАКТИКУМ
Учебное пособие

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2020
© Коллектив авторов, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физико-химические процессы, протекающие в газах, жидкостях или твердых фазах, а также на поверхности раздела фаз, имеют огромное практическое значение. Знания основных физико-химических закономерностей и свойств дисперсных систем помогают решать на современном уровне вопросы инженерных технологий.

Курс «Физическая химия в дорожном материаловедении» изучается студентами направления «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов» (профиль «Автомобильные дороги и аэродромы») и включает рассмотрение поверхностных явлений и дисперсные системы применительно к дорожно-строительным материалам.

Основная цель курса — сформировать представление об основных проблемах физической и коллоидной химии и научить основным методам экспериментального исследования в физикохимии (планирование, постановка и обработка эксперимента).

В результате изучения дисциплин «Физическая химия», «Коллоидная химия» и «Физическая химия в дорожном материаловедении» студенты должны знать:

- основные понятия, законы и модели физической и коллоидной химии;
- роль физико-химических и коллоидных процессов в современной индустрии.

Используя эти знания, студент должен уметь:

- выделять конкретное физико-химическое содержание в прикладных задачах профессиональной деятельности;
- использовать физико-химические методы экспериментального исследования для решения прикладных задач;
- применять полученные знания по физической и коллоидной химии при изучении других специальных дисциплин.

В основе практикума данные из научных и учебных источников, а также опыт, накопленный на кафедре химии Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Практикум состоит из двух разделов и одиннадцати подразделов. Каждый подраздел включает краткое изложение теории вопроса, описание лабораторных работ и контрольные вопросы.

В разделе «Физическая химия» изучаются термодинамические характеристики, свойства растворов, электрохимические процессы, фазовые равновесия двухкомпонентных систем, химическая кинетика. В раздел «Коллоидная химия» включены поверхностные явления, дисперсные системы (золи и гели), отдельно рассмотрены эмульсии, пены, а также седиментационный и вискозиметрический анализ.

В Приложении приведены таблицы величин и физико-химические константы, необходимые для расчетов в процессе выполнения лабораторных работ.

Практикум составлен в соответствии с Государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования и рассчитан на студентов нехимических специальностей высших учебных заведений.

глава первая

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1. ТЕРМОДИНАМИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1.1. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЗАКОН ГЕССА

Характерной чертой химических превращений является изменение запаса энергии реагирующих веществ, сопровождающееся выделением или поглощением энергии, чаще всего теплоты. В основе термохимии лежит **первое начало (закон) термодинамики**, устанавливающее взаимосвязь между теплотой, работой и внутренней энергией.

Первое начало термодинамики — закон сохранения и превращения энергии — утверждает, что теплота Q , сообщенная системе, идет на увеличение ее внутренней энергии ΔU и на совершение системой работы W против внешних сил

$$Q = \Delta U + W. \quad (1.1)$$

Внутренняя энергия системы представляет собой ее полную энергию, которая складывается из кинетической и потенциальной энергии молекул, атомов, атомных ядер и образующих их элементарных частиц и включает энергию поступательного, вращательного и колебательного движений, а также потенциальную энергию, обусловленную силами притяжения и отталкивания, действующими между молекулами, атомами и внутриатомными частицами. Внутренняя энергия системы не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого.

Внутренняя энергия вещества зависит от его физического состояния и не зависит от способа, которым вещество приведено в это состояние. Она является экстенсивным параметром, т. е. зависит от количества рассматриваемого вещества.

Абсолютное значение внутренней энергии вещества определить невозможно, но можно найти ее изменение (ΔU) при различных процессах. Например, если U_1 — внутренняя энергия вещества в состоянии 1, а U_2 — его внутренняя энергия в состоянии 2, то изменение внутренней энергии в процессе «состояние 1 → состояние 2» составит: $\Delta U = U_2 - U_1$.

Функции, обладающие описанными свойствами, называются функциями состояния. Система может обмениваться с внешней средой веществом и энергией в форме теплоты Q и работы W . Если этот обмен невозможен, то систему называют изолированной.

Теплота (термодинамическая теплота) — форма энергии, переданной от одного тела к другому **за счет разницы температур этих тел**. Эта микроскопическая форма передачи энергии связана с хаотическими столкновениями молекул соприкасающихся тел.

Работа — форма энергии, переданной от одного тела к другому **за счет перемещения масс вещества** под действием каких-либо сил. Работа является макроскопической формой передачи энергии.

В химической термодинамике считают **положительными** теплоту, подводимую к системе, и ту работу, которую система совершает против внешних сил.

В первом начале термодинамики под работой W подразумевают **сумму всех видов работы** против сил, действующих на систему со стороны внешней среды. В эту сумму могут входить работа против сил внешнего электрического поля, против сил гравитационного поля, работа расширения против сил внешнего давления и другие виды. В связи с тем что для химических взаимодействий наиболее характерна работа расширения, ее обычно выделяют из общей суммы:

$$W = W' + P\Delta V, \quad (1.2)$$

где W' — все виды работы, кроме работы расширения (полезная работа); P — внешнее давление; ΔV — изменение объема системы, равное $\Delta V = V_2 - V_1$ (V_2 — объем продуктов реакций; V_1 — объем исходных веществ).

Если при протекании того или иного процесса работа расширения является единственным видом работы, то уравнение (1.2) принимает вид

$$W = P\Delta V.$$

Тогда математическое выражение первого закона термодинамики запишется так:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V, \quad (1.3)$$

где Q_P — теплота, подведенная к системе при постоянном давлении.

С учетом того, что

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1, \\ \Delta V &= V_2 - V_1,\end{aligned}$$

уравнение (1.3) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned}Q_P &= (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) = \\ &= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).\end{aligned} \quad (1.4)$$

Сумму $U + PV$ называют **энтальпией** системы и обозначают буквой H .

Подставив энтальпию в уравнение (1.4), получим

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.5)$$

т. е. в изобарическом процессе ($P = \text{const}$) теплота, подведенная к системе, равна приращению энтальпии системы.

Поскольку значение ΔH определяется разностью $H_2 - H_1$ и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния системы. Если химическая реакция идет в автоклаве — **изохорический процесс** ($V = \text{const}$) — и система не совершает работы, в том числе и работы расширения, так как $\Delta V = 0$, то вся подведенная к системе теплота расходуется на приращение ее внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U.$$

Тепловым эффектом химической реакции или какого-либо процесса называется количество теплоты, выделенной или поглощенной системой при отсутствии полезной работы и при одинаковой температуре исходных и конечных веществ. Тепловой эффект q' является противоположной по знаку величиной термодинамической теплоте Q :

$$q' = -Q_P = -\Delta H;$$

$$q' = -Q_V = -\Delta U.$$

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от путей ее протекания, а лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции. Он справедлив для изобарно-изотермических ($P, T = \text{const}$) или изохорно-изотермических ($V, T = \text{const}$) процессов и реакций при условии, что единственным видом совершаемой работы является работа против сил внешнего давления.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется **термохимией**. В термохимии поглощенная теплота имеет знак минус ($q_P = -Q_P$; $q_V = -Q_V$), а выделяемая — знак плюс (q — термохимическая теплота).

Важным термодинамическим понятием является понятие о стандартном состоянии вещества. **Стандартным состоянием вещества**, находящегося в конденсированной фазе, называется его реальное состояние при данной температуре (обычно 298 К) и давлении 10^5 Па (1 атм).

Стандартным состоянием газообразного вещества при данной температуре является состояние газа, давление которого 10^5 Па, при условии, что газ обладает свойствами, присущими ему при той же температуре и бесконечно малом давлении.

Термохимические расчеты и измерения относят к 1 молю образующегося вещества.

При термохимических расчетах в основном используются теплоты образования. **Теплота (энтальпия) образования** — тепловой эффект образования 1 моля какого-либо соединения из простых веществ при стандартных условиях, например:



В основе большинства термохимических расчетов лежит **следствие из закона Гесса**: тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ. Так, для уравнения реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект

$$\Delta H = (c\Delta H_{\text{обр. } C} + d\Delta H_{\text{обр. } D}) - (a\Delta H_{\text{обр. } A} + b\Delta H_{\text{обр. } B}), \quad (1.6)$$

где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты.

1.1.2. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ

Тепловой эффект, сопровождающий растворение твердого вещества в жидкости и отнесенный к 1 г растворяемого вещества, называют **удельной теплотой растворения**.

Тепловой эффект, отнесенный к 1 молю растворяемого вещества, называют **молярной теплотой растворения**.

Теплота растворения зависит от концентрации раствора. Различают **интегральную теплоту растворения** — тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моля (молярная) или 1 г (удельная) вещества в данном количестве растворителя, и **дифференциальную теплоту растворения** — тепловой эффект, сопровождающий процесс растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве раствора заданной концентрации, когда в процессе растворения концентрация остается постоянной.

Интегральные теплоты растворения при двух концентрациях — «бесконечном» разбавлении и насыщении — называют **первой интегральной теплотой растворения** ΔH_0 и **полной теплотой растворения** ΔH .

ΔH_0 — количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее его добавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом (обычно берется 100–300 молей воды). В этом случае тепловой

эффект будет соответствовать энергии разрушения кристаллической решетки соли.

Первая теплота растворения складывается из теплоты разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{\text{реш}}$, равной по величине и обратной по знаку энергии кристаллической решетки, и теплоты сольватации ΔH_c ионов в бесконечно разбавленном растворе. Так как сольватация ионов сопровождается выделением тепла (т. е. $\Delta H_c < 0$), то величина ΔH_0 может быть и положительной, и отрицательной, в зависимости от прочности связей в кристаллической решетке.

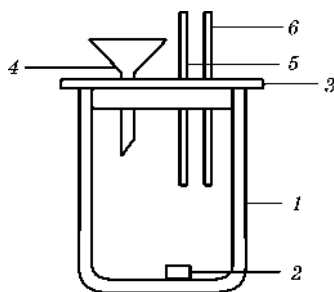
ΔH — полная интегральная теплота растворения с образованием насыщенного раствора при растворении, рассчитанная на 1 моль растворенного вещества.

Поскольку образование разбавленных растворов по сравнению с концентрированными растворами сопровождается большим тепловым эффектом, то при разбавлении концентрированных растворов выделяется тепло. Интегральная теплота разбавления от моляльности C_{m2} до моляльности C_{m1} равна количеству тепла, сопровождающего разбавление раствора с концентрацией C_{m2} (содержащего 1 моль растворенного вещества) до концентрации C_{m1} . Эта теплота равна разности интегральных теплот растворения до этих двух концентраций.

1.1.3. УСТРОЙСТВО КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ

Для большинства физико-химических расчетов необходимо знать теплоемкость веществ, участвующих в процессе, тепловые эффекты процессов растворения, фазовых превращений и химических реакций. Эти величины можно измерить экспериментально. Для их определения при температурах, близких к комнатной (20–50°C), широко применяется калориметрический метод, в основе которого использование специального прибора — калориметра. Он состоит из калориметрического стакана (рис. 1, 1) вместимостью 400 мл, сделанного по типу сосуда Дьюара, в который помещен сердечник магнитной мешалки 2.

Стакан закрывается пластмассовой крышкой 3, имеющей три отверстия: одно — для небольшой воронки 4, второе — для помещения датчика температуры 5, позволяющего регистрировать температуру с точностью до сотых долей градуса, третье — для нагревателя 6, имеющего точно известное сопротивление. Отверстия в крышке снабжены зажимами, с их помощью можно надежно закреплять на необходимой высоте нагреватель и датчик температуры. Высота крепления последних подбирается так, чтобы сердечник магнитной мешалки не задевал за них при работе.

**Рис. 1**

Схематическое изображение калориметрического стакана:

1 — калориметрический стакан; 2 — сердечник магнитной мешалки; 3 — пластмассовая крышка; 4 — воронка; 5 — датчик температуры; 6 — нагреватель.

Кроме того, в состав калориметрической установки входят магнитная мешалка, блок питания нагревателя и магнитной мешалки, измерительный преобразователь «Эксперт-001-3». Калориметрическая установка может работать в ручном режиме или с компьютером. При работе в ручном режиме значения температуры выдаются на дисплей измерительного преобразователя «Эксперт-001-3», записываются и обрабатываются пользователем самостоятельно.

1.1.4. ПОСТРОЕНИЕ ГРАФИКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

На основании температурных измерений строится график в координатах «температура t ($^{\circ}\text{C}$) — время τ (мин)». Примерные графики изменения температуры для эндотермических и экзотермических процессов представлены на рисунке 2.

Каждый опыт начинают с определения температурного хода калориметрической системы. Для этого в течение

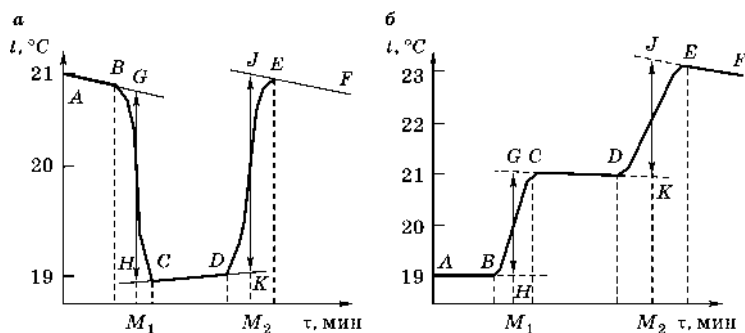


Рис. 2
Изменения температуры:

a — для эндотермического процесса; b — для экзотермического процесса;
 $GH = \Delta t_1$; $JK = \Delta t_2$.

нескольких минут измеряют температуру установки (участок AB на рисунке 2).

Затем измеряют изменение температуры в ходе реакции. Участок BC на графиках соответствует реакции: эндотермической — на рисунке 2а и экзотермической — на рисунке 2б. Видно, что в результате реакции наблюдается значительное изменение температуры калориметра (Δt_1). Окончание реакции регистрируется после того, как изменение температуры прекратится или станет медленным и равномерным (участок CD).

Наличие небольшого наклона на графике температурной зависимости на участках AB и CD свидетельствует о том, что во время опыта имеет место некоторый теплообмен калориметра с окружающей средой. В расчетах теплообмен учитывается следующим образом: прямая AB экстраполируется вправо, а прямая CD — влево. Интервал времени от B до C делится пополам (точка M_1), и через нее проводится перпендикуляр к оси абсцисс до пересечения с экстраполированными участками прямых AB и CD в точках G и H . Величина отрезка GH соответствует действительному изменению температуры калориметра Δt_1 , связанному с протеканием реакции.

Тепловой эффект химической реакции (физико-химического процесса) может быть рассчитан по формуле

$$q' = K \cdot \Delta t_1, \quad (1.7)$$

где K — константа калориметра, т. е. такое количество теплоты, которое необходимо для нагревания всей калориметрической системы на 1°C .

1.1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ КАЛОРИМЕТРА

Константу калориметра определяют экспериментально. Для этого с помощью электрического нагревателя, включенного на заданное время $\Delta\tau$, калориметрической системе сообщается точно известное количество теплоты $q_{\text{эл}}$ (участки DE на рисунке 2). Заключительный участок кривой EF на графике регистрируется после отключения калориметра от сети. Измеряется изменение температуры Δt_2 (отрезок JK , проведенный как перпендикуляр к оси абсцисс в точке M_2) описанным ранее способом.

Количество теплоты $q_{\text{эл}}$, сообщенное калориметрической системе при нагревании, вычисляется по формуле Джоуля:

$$q_{\text{эл}} = \frac{U_H^2 \cdot \Delta\tau}{R}, \quad (1.8)$$

где U_H — напряжение постоянного тока, подаваемое на нагреватель, В; $\Delta\tau$ — время нагрева калориметра, с; R — электрическое сопротивление нагревателя, Ом.

Тогда константа калориметра

$$K = q_{\text{эл}} / \Delta t_2. \quad (1.9)$$

1.1.6. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА

Подставив значение K в формулу (1.8), получим значение теплового эффекта реакции. Измеренный тепловой эффект следует отнести к 1 молю растворенного вещества. Для этого необходимо разделить его на количество растворенного вещества (ν , моль):

$$q' = \frac{q_{\text{эл}} \cdot \Delta t_1}{\Delta t_2 \cdot \nu} = K \cdot \frac{\Delta t_1}{\nu}. \quad (1.10)$$

Лабораторная работа № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ СОЛИ В ВОДЕ

Цель: получить практические навыки экспериментальной работы с простейшим калориметрическим прибором; экспериментально определить теплоту растворения соли в воде.

Реактивы: дистиллированная вода; хлорид калия KCl.

Оборудование: калориметрическая установка; технические весы; мерный цилиндр.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ

Взвесьте с точностью до сотых 5 г KCl.

В калориметрический стакан с помощью мерного цилиндра налейте 200–250 мл дистиллированной воды, температура которой должна быть близка к комнатной. Оставьте небольшое количество воды (~10 мл) в цилиндре.

Опустите в калориметрический стакан сердечник магнитной мешалки и включите в розетку (220 В) блок питания.

Нажмите кнопку включения на блоке питания (при этом на блоке питания должна загореться красная лампочка).

Нажмите и удерживайте в течение 2 с кнопку «Вкл» на измерительном преобразователе «Эксперт-001-3» (при этом начнет светиться его жидкокристаллический дисплей). Первая запись на дисплее показывает уровень зарядки аккумуляторов. При величине менее 30% необходимо зарядить аккумуляторы.

Вращая ручку включения магнитной мешалки, добейтесь оптимальной скорости вращения сердечника магнитной мешалки.

Выберите время работы электрического нагревателя для определения константы калориметра. Для этого на клавиатуре измерительного преобразователя «Эксперт-001-3» нажмите кнопку «Ф2» и далее кнопку «Числ». Цифровыми кнопками наберите время работы нагревателя (рекомендуемое время — 200 с). После установки времени дважды нажмите кнопку «Ввод».

Кнопками «←» или «→» выберите режим «Термометр».

Таблица 1

Изменение температуры

[illegible]

Для того чтобы начать эксперимент, нужно нажать кнопку «Изм». На дисплее появятся данные отсчета времени (τ , с) и значения температуры в калориметрическом стакане (t , °C).

Определите ход калориметрической установки, записывая в таблицу 1 показания температуры через каждые 30 с в течение 5 мин.

В определенный момент времени, отметив его в таблице 1, всыпьте в калориметрический стакан через сухую воронку приготовленную навеску соли KCl. Оставшейся в мерном цилиндре водой смойте остатки соли с воронки в калориметрический стакан.

Фиксируйте значения температуры через каждые 5–10 с. Быстрое изменение температуры происходит вследствие растворения соли. После того, как растворение закончится, изменение температуры замедлится, и температурный ход снова станет равномерным. Продолжайте измерение температуры через каждые 30 с еще в течение 5 мин.

Определите тепловое значение калориметрической установки. Для этого нажмите клавишу «Ф2». На дисплее появится установленное в начале эксперимента время, необходимое для нагрева установки. Секундомер начнет работать в режиме обратного отсчета времени. Записывайте данные измерений температуры в таблицу 1 через каждые 30 с. На блоке питания должна загореться вторая лампочка — зеленая. Если зеленая лампочка не горит, значит, нагрев не включен. По окончании нагрева зеленая лампочка на блоке питания гаснет.

После отключения нагревателя рост температуры замедлится, а затем температура начнет медленно падать. Фиксируйте изменение температуры через каждые 30 с еще в течение 5 мин.

Нажмите клавишу «Откл» на клавиатуре измерительного преобразователя «Эксперт-001-3».

По данным таблицы 1 постройте график зависимости температуры (t , °C) от времени измерений (τ , мин), определите значения Δt_1 и Δt_2 , как это показано на рисунке 2. Рассчитайте константу калориметра по уравнению (1.9) при напряжении $U_n = 12$ В и сопротивлении $R = 11$ Ом. Рассчитайте тепловой эффект растворения соли по уравнению (1.10). Количество соли находят по формуле

$$\nu = \frac{m}{M},$$

где m — масса навески соли (5 г); M — молярная масса хлорида калия (г/моль).

*Лабораторная работа № 2***ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА
РЕАКЦИИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ**

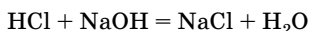
Цель: получить практические навыки экспериментальной работы с простейшим калориметрическим прибором; экспериментально определить тепловой эффект химической нейтрализации.

Реактивы: 6 М раствора гидроксида натрия NaOH; 0,4 М раствора хлороводородной кислоты HCl; 0,4 М раствора уксусной кислоты CH₃COOH.

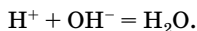
Оборудование: калориметрическая установка; мерные колбы на 50 и 100 мл; мерный цилиндр на 20 мл.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Химическая реакция между сильной кислотой и сильным гидроксидом (реакция нейтрализации) сводится к взаимодействию ионов H⁺ и OH⁻. Например, химическая реакция



выражается сокращенным уравнением



Оно справедливо для всех реакций между сильной кислотой и сильным основанием, а следовательно, и энтальпия этих реакций будет одна и та же.

Табличные значения энтальпий образования ионов

$$\Delta H_{\text{H}^+}^0 = 0, \quad \Delta H_{\text{OH}^-}^0 = -229,94 \text{ кДж/моль}$$

и молекулы жидкой воды

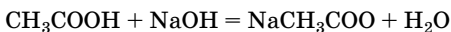
$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O(ж)}}^0 = -285,84 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда по формуле (1.6) тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием составит

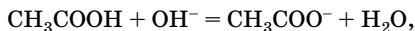
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{нейтр}}^0 &= \Delta H_{\text{H}_2\text{O(ж)}}^0 - \Delta H_{\text{H}^+}^0 - \Delta H_{\text{OH}^-}^0 = \\ &= -285,84 - (-229,94) = -55,9 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

В случае нейтрализации слабой кислоты сильным основанием или сильной кислоты слабым основанием энтальпия реакции будет зависеть от природы слабой кислоты (или слабого основания). Это связано с тем, что слабые кислоты и основания

существуют в растворах преимущественно в виде молекул. Например, нейтрализация уксусной кислоты щелочью

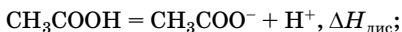


выражается сокращенным уравнением

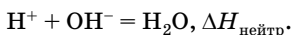


которое можно представить в виде суммы двух процессов:

1) диссоциации кислоты



2) нейтрализации возникающих при этом ионов H^+



По закону Гесса энтальпия реакции равна сумме энтальпий этих процессов:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{нейтр}}.$$

Следовательно, если измерить энтальпии реакций нейтрализации сильной кислоты сильным основанием и слабой кислоты сильным основанием, то по этим данным можно найти энтальпию реакции диссоциации слабой кислоты:

$$\Delta H_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{реакции}} - \Delta H_{\text{нейтр}}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием проводится в калориметрической установке. С помощью мерной колбы налейте в калориметрический стакан 150 мл 0,4 М раствора HCl . Оставшееся в колбе количество кислоты смойте в калориметр небольшим количеством дистиллированной воды.

В мерный цилиндр налейте 12 мл 6 М раствора NaOH . Опустите в калориметрический стакан сердечник магнитной мешалки, включите блок питания установки и, вращая ручку регулировки вращения магнитной мешалки, добейтесь оптимальной скорости ее вращения.

Выберите время работы электрического нагревателя так, как это описано в лабораторной работе № 1. Кнопками «←» или «→» выберите режим «Термометр» и начните выполнение опыта, нажав кнопку «Изм».

Определите ход калориметрической установки (участок AB на рисунке 2), записывая в таблицу 1 показания температуры через каждые 30 с в течение 5 мин.

Влейте через воронку в калориметрический стакан 12 мл 6 М раствора $NaOH$ и с этого момента записывайте изменение температуры в калориметрической системе через возможно малые интервалы времени (5–10 с).

После того как температура стабилизируется, в течение 5 мин фиксируйте изменение температуры через каждые 30 с.

Определите тепловое значение калориметрической установки, как это описано в лабораторной работе № 1, и закончите эксперимент нажатием клавиши «Откл».

Постройте график зависимости температуры t , °С калориметрической системы в зависимости от времени τ , мин. Рассчитайте константу калориметра по уравнению (1.9). Определите тепловой эффект и энтальпию реакции нейтрализации кислоты основанием.

Опыт 2. Определение теплоты нейтрализации слабой кислоты сильным основанием

Работу проводите так же, как и в опыте 1, только для реакции нейтрализации возьмите 150 мл 0,4 М раствора CH_3COOH .

Определите энтальпию нейтрализации CH_3COOH щелочью.

Рассчитайте энтальпию диссоциации уксусной кислоты, используя данные опытов 1 и 2.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ИЗВЕСТНЯКА ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

Цель: познакомиться с методикой расчета температуры протекания химической реакции по термодинамическим параметрам; рассчитать температуру разложения известняка с помощью калькулятора и с помощью компьютерной программы.

Оборудование: калькулятор; ПК.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ

Известь CaO получают посредством обжига известняка, основным компонентом которого является карбонат кальция $CaCO_3$. При обжиге происходит термическая диссоциация (разложение) этого карбоната по уравнению



Для удовлетворительной скорости обжига необходимо, чтобы парциальное давление углекислого газа CO_2 превышало атмосферное давление (если обжиг ведется открытым способом). Температуру, при которой давление CO_2 становится больше атмосферного, можно определить по пересечению температурной зависимости константы равновесия K_p данной реакции с осью температур.

В свою очередь температурные зависимости изменения стандартной энергии Гиббса $\Delta G_T^0(T)$ и константы равновесия $K_p(T)$ можно рассчитать по термодинамическим параметрам: энтальпии ΔH_{298}^0 , энтропии ΔS_{298}^0 и изобарной теплоемкости $C_p(T)$ в стандартном состоянии (при $P = 10^5$ Па и $T = 298$ К).

Энергия Гиббса при постоянных температуре и давлении и активности твердых веществ, равной единице ($a_{\text{CaCO}_3} = 1$ моль/л, $a_{\text{CaCO}_3} = 1$ моль/л), определяется уравнением

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T,P}^0 + nRT \ln \left(\frac{P'_{\text{CO}_2}}{P_0} \right), \quad (1.12)$$

где $\Delta G_{T,P}^0$ — стандартное значение изменения энергии Гиббса (для $T = 298$ К, $P = 10^5$ Па и $n = 1$ моль); n — количество вещества (CO_2), моль; R — универсальная газовая постоянная, равная $8,31$ Дж/(моль·К); T — температура, К; P'_{CO_2} — парциальное давление CO_2 , Па; P_0 — внешнее (атмосферное) давление, обычно $P_0 = 10^5$ Па = 1 атм; $\frac{P'_{\text{CO}_2}}{P_0}$ — в данном случае относительное парциальное давление углекислого газа.

Для реакции разложения карбоната кальция (1.11) константа химического равновесия, выраженная через равновесное давление газа (π_{CO_2}), составит:

$$K_p = \pi_{\text{CO}_2}, \quad (1.13)$$

поскольку остальные вещества, участвующие в реакции, находятся в твердом агрегатном состоянии.

В равновесии, когда $\Delta G_{T,P} = 0$, из уравнения (1.12) следует:

$$\Delta G_{T,P}^0 = -nRT \ln \pi_{\text{CO}_2}, \quad (1.14)$$

$$\Delta G_{T,P}^0 = -nRT \ln K_p.$$

Отсюда можно рассчитать константу равновесия:

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_{T,P}^0}{RT}}.$$

С другой стороны, изменение энергии Гиббса можно рассчитать из величины изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS в ходе реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.15)$$

Температурные зависимости $\Delta H^0(T)$ и $\Delta S^0(T)$ находим по формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT, \quad (1.16)$$

$$\Delta S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT, \quad (1.17)$$

где ΔC_P — изменение теплоемкости системы, рассчитанное как разность теплоемкостей конечных продуктов реакции и теплоемкостей исходных веществ.

$$\Delta C_P = \Delta C_{\text{конеч. пр}} - \Sigma C_{\text{исх. вещ.}} \quad (1.18)$$

При подстановке уравнений (1.16), (1.17) и (1.18) в уравнение (1.15) получаем

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT. \quad (1.19)$$

Изобарную теплоемкость системы можно выразить в виде

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

где a , b и c' — коэффициенты; T — температура.

Тогда изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left[\Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right], \quad (1.20)$$

где коэффициенты a , b и c' , а также энтальпии и энтропии образования веществ (соответственно ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0) берутся из справочников термодинамических величин.

Т а б л и ц а 2

Стандартные значения энтальпии и энтропии
и коэффициенты a , b , c'

| Вещество | ΔH_{298}^0 , Дж/моль | S_{298}^0 , Дж/(моль·К) | Коэффициенты уравнения $C_P = f(T)$, Дж/(моль·К) | | |
|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|---------|----------|
| | | | a | b | c' |
| $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ | -1206830 | 91,71 | 104,52 | 0,02192 | -2594000 |
| $\text{CaO}_{(\text{кр})}$ | -635090 | 38,07 | 49,62 | 0,00452 | -695000 |
| $\text{CO}_{2(\text{г})}$ | -393510 | 213,66 | 44,14 | 0,00904 | -854000 |

Значения a , b , c' , ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 в формуле (1.20) для реакции обжига известняка рассчитывают из следующих соотношений:

$$\Delta a = a_{\text{CaO(кр)}} + a_{\text{CO}_2(\text{r})} - a_{\text{CaCO}_3(\text{кр})}, \quad (1.21)$$

$$\Delta b = b_{\text{CaO(кр)}} + b_{\text{CO}_2(\text{r})} - b_{\text{CaCO}_3(\text{кр})}, \quad (1.22)$$

$$\Delta c' = c'_{\text{CaO(кр)}} + c'_{\text{CO}_2(\text{r})} - c'_{\text{CaCO}_3(\text{кр})}, \quad (1.23)$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298 \text{ CaO(кр)}}^0 + \Delta H_{298 \text{ CO}_2(\text{r})}^0 - \Delta H_{298 \text{ CaCO}_3(\text{кр})}^0, \quad (1.24)$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298 \text{ CaO(кр)}}^0 + S_{298 \text{ CO}_2(\text{r})}^0 - S_{298 \text{ CaCO}_3(\text{кр})}^0. \quad (1.25)$$

Необходимые для расчета данные (a , b , c' , ΔH_{298}^0 и S_{298}^0) для индивидуальных веществ приведены в таблице 2.

Определите величину $\Delta G_{T,P}^0$ для одного значения температуры (заданного преподавателем) с помощью калькулятора.

Рассчитайте величину $\Delta G_{T,P}^0$ для ряда температурных значений (от 900 до 1350 К) с помощью компьютерной программы «Определение температуры разложения известняка» (см. Приложение 1).

Зная зависимость $\Delta G_{T,P}^0(T)$, можно графически найти точку пересечения этой зависимости с осью температур. Эта точка соответствует значениям $\Delta G_{T,P}^0 = 0$ и $K_p = e^0 = 1$. Следовательно, при температуре, соответствующей этой точке, парциальное давление углекислого газа становится равным атмосферному давлению

$$\left(\frac{P'_{\text{CO}_2}}{P_0} = 1 \text{ и } P'_{\text{CO}_2} = P_0 \right).$$

Это значение T и есть температура начала реакции разложения известняка.

Контрольные вопросы

1. Дайте определения теплоты, внутренней энергии и работы.
2. Что называется тепловым эффектом реакции?
3. Сформулируйте закон Гесса.
4. Что такое теплота образования вещества?
5. Как экспериментально определить тепловой эффект процесса?
6. Что такое теплота разбавления и теплота нейтрализации?
7. В чем сущность графического метода определения изменения температуры при калориметрических измерениях?
8. Что такое теплота растворения?
9. Что такое экзотермический (эндотермический) процесс?
10. Определите, выделяется или поглощается теплота в реакции, выраженной термохимическим уравнением $\text{H}_{2(\text{r})} + 1/2\text{O}_{2(\text{r})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 285,84 \text{ кДж}$.

1.2. РАСТВОРЫ

Раствором называется однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами и способная в известных пределах к непрерывному изменению состава.

Существует несколько способов выражения концентраций растворов: массовая доля, мольная доля, молярная концентрация, моляльная концентрация и др. Если при любой концентрации образование раствора не сопровождается расширением (или сжатием), а также выделением или поглощением тепла, то такой раствор называется **идеальным**. Реальные растворы не обладают такими свойствами. Однако очень многие растворы, особенно бесконечно разбавленные, ведут себя как идеальные растворы.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ НАФТАЛИНА

Цель: методом криоскопии научиться определять молярную массу.

Реактивы: бензол C_6H_6 ; нафталин $C_{10}H_8$.

Оборудование: прибор Бекмана.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Изучение свойств идеальных растворов начинают с установления зависимости между давлением компонента и его концентрацией в растворе. Ф. Рауль, обобщая результаты экспериментальных данных, обнаружил, что **давление насыщенного пара растворителя над раствором** равно его давлению P_0 над чистым растворителем, умноженному на мольную долю N_1 растворителя в растворе:

$$P = P_0 N_1. \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) получило название **закона Рауля**, который можно объяснить следующим образом. Если взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества идеального раствора одинаково, все молекулы обладают идентичными силовыми полями; при замене части какого-либо компонента частицами другого способность каждого компонента ра-

створа к переходу в газообразную фазу не изменится. Но, так как переход растворенного компонента в газообразную фазу тем значительнее, чем больше относительное содержание молекул данного вещества в жидкости, давление компонента над раствором должно быть пропорционально мольной доле его в растворе. Парциальное давление компонента идеального раствора равно давлению чистого компонента, умноженному на его мольную долю в растворе.

Часто применяют другую, удобную для экспериментальной проверки форму закона Рауля. Если обе части уравнения (1.26) разделить на P_0 , а затем вычесть из единицы и подставить мольную долю растворенного вещества $N_2 = 1 - N_1$, то получим

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2, \quad (1.27)$$

где $\frac{P_0 - P}{P_0}$ — относительное понижение давления насыщенного пара.

Уравнение (1.27) тождественно (1.26) и читается так: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе. Оно не зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры. Такое свойство называется коллигативным.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, являются идеальными. Закон Рауля и другие закономерности идеальных растворов могут быть применены для вычисления свойств разбавленных растворов. Закон Рауля будет соблюдаться тем точнее, чем более разбавлен раствор. Для растворов неэлектролитов предел концентраций может быть принят равным $N_j = 0,01$ и достигает в некоторых случаях даже $N_j = 1$. Для растворов электролитов, где вследствие заряда частиц отклонения от идеальности проявляются при ничтожных концентрациях, он снижается до $N_j = 10^{-6}$.

Опыт показывает, что разбавленный раствор по сравнению с чистым растворителем замерзает при более низкой температуре. Это связано с понижением давления пара над раствором, т. е. является следствием закона Рауля. Поясним эту связь графически.

На рисунке 3 кривая *НО* характеризует давление пара над чистым растворителем в твердом состоянии, кривая *ОА* — давление насыщенного пара над чистым жидким растворителем, *ВЕ* — над раствором неэлектролита и *ДФ* — также над раствором неэлектролита, но более высокой концентрации.

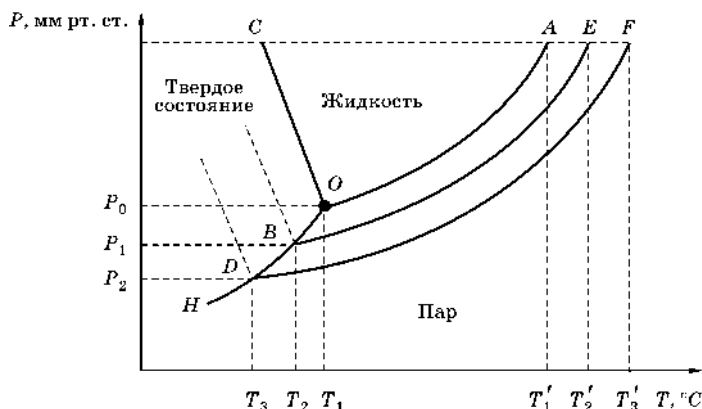


Рис. 3

Зависимость давления насыщенного пара над растворителем и над раствором нелетучего растворенного вещества от температуры

При температуре начала затвердевания (точка O) жидкий растворитель и пар находятся в равновесии. При добавлении в чистый растворитель нелетучего компонента — неэлектролита — в соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара уменьшается и будет равно не P_0 , а P_1 . Из точки B проводим прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой OH . Точка B будет определять температуру затвердевания раствора неэлектролита — T_1 . Для раствора более высокой концентрации (раствор 2) давление насыщенного пара уменьшается еще больше, а значит, и понижение температуры начала затвердевания $T_0 - T_1 = \Delta T$ становится более значительным. Таким образом, понижение температуры замерзания пропорционально концентрации растворенного вещества.

Для понижения температуры замерзания справедливо соотношение

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m, \quad (1.28)$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ — понижение температуры замерзания, $^{\circ}\text{C}$; $K_{\text{кр}}$ — криоскопическая константа растворителя или моляльное понижение температуры замерзания; C_m — моляльная концентрация раствора, выраженная в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя.

Криоскопическая постоянная:

$$K_{\text{кр}} = \frac{R \cdot T_{\text{зам}}^2}{1000r},$$

где r — скрытая удельная теплота плавления растворителя; $T_{\text{зам}}$ — температура замерзания растворителя, °С.

Молярная масса растворенного вещества связана с понижением температуры замерзания уравнением

$$M = \frac{1000 \cdot K_{\text{кр}} \cdot m_2}{m_1 \cdot \Delta T_{\text{зам}}}, \quad (1.29)$$

где M — молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_1 — масса растворителя, г; m_2 — масса растворенного вещества, г.

Криоскопический метод. Для криоскопических измерений, т. е. для определения понижения температуры замерзания, применяется прибор, предложенный Бекманом. Он состоит из толстостенной пробирки, которая на пробке помещается в более широкую пробирку — воздушную рубашку. Внутренняя пробирка закрывается пробкой с двумя отверстиями — для термометра и проволочной мешалки. Мешалка устанавливается так, чтобы она при движении не касалась шарика термометра. Собранный таким образом прибор укрепляется в крышке сосуда с охлаждающей смесью, которая готовится в зависимости от температуры замерзания растворителя из воды и льда либо из воды, льда и соли. Так как измеряются лишь разности температур, то удобно пользоваться **термометром Бекмана**, позволяющим производить измерение в большом диапазоне температур с точностью до 0,001°С.

Термометр Бекмана служит для определения небольших разностей температур, и поэтому шкала его разделена всего лишь на 5–6° с делениями в 0,01°. Верхняя часть прибора заканчивается изогнутым расширением, в котором имеется некоторый запас ртути, что позволяет устанавливать различные интервалы температуры. С этой целью термометр переворачивают ртутным резервуаром вверх и осторожным постукиванием переводят ртуть запасного расширения к его верхнему концу (где оно переходит в капилляр термометра), затем переворачивают термометр в нормальное положение и нагревают теплом руки ртутный резервуар, пока столб ртути не сольется с ртутью в верхнем запасном расширении. Следует избегать толчков, иначе ртуть в запасном расширении оторвется от капиллярного отверстия еще до того, как успеет слиться со столбом ртути термометра. После этого термометр погружают на 5–10 мин в охлаждающую смесь, имеющую температуру на 2–3° выше температуры замерзания чистого растворителя (эти градусы отвечают примерно расстоянию от начала запасного расширения до верхнего деления шкалы).

Когда термометр примет температуру охлаждающей смеси, излишнюю ртуть, находящуюся в верхнем расширении, отрываю от ртутного столба термометра легким ударом (не над столом) правой руки, в которой в вертикальном положении крепко зажат прибор, о предплечье левой руки. Для того чтобы удостовериться, что точка замерзания растворителя располагается на шкале так, что остается еще место для понижения ее и для переохлаждения, можно погрузить уже установленный термометр в охлаждающую смесь, имеющую температуру замерзания растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Налейте во внутреннюю пробирку 20–30 мл бензола. Зная объем V растворителя и его плотность ρ , определите массу растворителя (как произведение $V \cdot \rho$). Приготовив охлаждающую смесь, температура которой на несколько градусов ниже температуры замерзания растворителя, в нее погружают через имеющееся в крышке банки второе отверстие непосредственно (без воздушной рубашки) внутреннюю пробирку с термометром и мешалкой. При этом воздушная рубашка остается в среднем отверстии крышки банки, погруженной в охлаждающую смесь. Вследствие погружения растворителя непосредственно в охлаждающую смесь температура его будет быстро понижаться. Для равномерности охлаждения растворитель необходимо медленно помешивать вставленной в пробирку мешалкой, которая не должна касаться головки термометра. Когда столб ртути достигнет верхнего деления шкалы, прибор нужно немедленно поместить в уже находящуюся в охлаждающей смеси воздушную рубашку. Охлаждение продолжать при постоянном медленном помешивании мешалкой (примерно одно движение в секунду), пока растворитель не переохладится (т. е. температура станет ниже температуры его замерзания примерно на $0,5\text{--}2^\circ\text{C}$). Тогда резким движением мешалкой выводят растворитель из состояния переохлаждения, и он начинает кристаллизоваться. Ртуть в термометре поднимается сначала быстро, затем медленнее и, наконец, останавливается. Максимальная температура подъема (из переохлажденного состояния) есть истинная температура кристаллизации растворителя. Ее нужно отсчитывать с точностью до $0,001^\circ\text{C}$, пользуясь для этого лупой. После чего пробирку следует вынуть из воздушной рубашки и, подогревая ее рукой, растворить образовавшиеся кристаллы.

Точку кристаллизации, или замерзания, бензола надо определить три раза. Поскольку после первого опыта точка замер-

зания уже известна, можно при повторных измерениях предварительное охлаждение (без воздушной рубашки) доводить не только до верхнего деления шкалы, а почти до точки замерзания, что значительно ускорит эксперимент.

Записав температуру замерзания бензола, всыпать в пробирку точную навеску нафталина, молекулярную массу которого следует определить. Бюкс с нафталином взвесить на аналитических весах до и после всыпания, оба веса записать. Разность этих масс есть навеска нафталина. Затем вынуть пробирку из воздушной рубашки, подогреть рукой раствор, вызывая расплавление кристаллов бензола и растворение в нем навески нафталина. Если при пересыпании кристаллики попадут на стенки пробирки, ее следует наклонить и смыть их бензолом.

Как и в выше описанном случае, точку замерзания раствора определяют, переохлаждая его сначала приблизительно на $0,5-2^\circ$ и учитывая при этом ожидаемое понижение точки замерзания. После чего дают раствору замерзнуть. Температура при этом опять сразу поднимается, но теперь, достигнув наивысшей точки, не останавливается, а постепенно понижается, по мере того как концентрация раствора при вымерзании растворителя возрастает. Наивысшая точка и есть температура замерзания раствора. Разность между температурой замерзания чистого растворителя и температурой замерзания раствора равна понижению температуры замерзания.

Определение понижения точки замерзания раствора повторяют также три раза с одним и тем же раствором, каждый раз растаивая замерзший растворитель.

Опытные данные записывают по следующему образцу:

- 1) растворитель — бензол C_6H_6 ;
- 2) растворенное вещество — нафталин $C_{10}H_8$;
- 3) масса пустой пробирки — P_0 ;

Т а б л и ц а 3

**Температура замерзания раствора $T_{\text{зам}}$
и молярная масса растворенного вещества M**

| Наименование | $T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$ | | $\Delta T_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$ | $M, \text{г/моль}$ | | $\Delta\%$ |
|---------------------|----------------------------------|---------|---|--------------------|-------------------|------------|
| | измеренная | средняя | | $M_{\text{опыт}}$ | $M_{\text{теор}}$ | |
| Чистый растворитель | 1) 2) 3) | | | | | |
| Раствор | 1) 2) 3) | | | | | |

- 4) масса пробирки с растворителем — P_1 ;
 - 5) масса растворителя — $m_1 = V \cdot \rho$;
 - 6) масса бюкса — g_0 ;
 - 7) масса бюкса с растворенным веществом — g_1 ;
 - 8) масса растворенного вещества — $m_2 = 0,5$ г;
 - 9) $K_{\text{зам}}$ бензола = 5,12;
 - 10) истинная молярная масса нафталина $M_{\text{теор}} = 128$ г/моль.
- Заполните таблицу 3.

Опытное значение молярной массы рассчитывается по уравнению (1.29). Относительная ошибка эксперимента:

$$\Delta\% = \frac{|M_{\text{опыт}} - M_{\text{теор}}|}{M_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Контрольные вопросы

1. Укажите способы выражения концентраций растворов.
2. Сформулируйте закон Рауля для разбавленных растворов.
3. Почему раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель? Поясните графически.
4. Охарактеризуйте криоскопический метод определения молярной массы.

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Цель: ознакомиться с методом кондуктометрии; опытным путем определить электропроводность раствора уксусной кислоты и рассчитать константу диссоциации.

Реактивы: CH_3COOH ; KCl ; H_2O .

Приборы и оборудование: стаканы вместимостью 100 мл; бюретки емкостью 100 мл; кондуктометр «Анион-4120».

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Электролитами называются вещества, которые в определенных условиях (при растворении в воде или других растворителях; расплавлении) распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы.

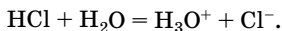
Распад вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**. Ионы электролита способны переносить электри-

ческий ток, поэтому электролиты называют проводниками 2-го рода (проводники 1-го рода — металлы, в которых электрический ток переносится электронами).

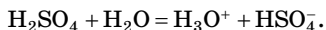
Процесс электролитической диссоциации протекает неодинаково у веществ с ионной и ковалентной связью. Вещества с ионным типом связи (соли) диссоциируют на ионы уже при расплавлении в результате ослабления связей между ионами в кристаллической решетке. В процессе растворения кристалла соли в воде или других растворителях молекулы растворителя «вытягивают» с поверхности кристалла ионы с последующей их гидратацией (сольватацией).

Под **гидратацией** понимают взаимодействие растворенной частицы с молекулами воды; если растворенная частица взаимодействует с молекулами неводного растворителя, то процесс называют **сольватацией**. Таким образом, в случае веществ с ионным типом связи происходит просто распад системы на составляющие ее частицы.

Вещества с ковалентным типом связи (кислоты) при расплавлении не диссоциируют на ионы, так как в их кристаллической решетке (молекулярного типа) ионов не содержится. Образование ионов кислотами происходит только при растворении последних в воде или другом растворителе вследствие химического взаимодействия между молекулами кислоты и растворителя. Так, в безводном жидком хлороводороде (HCl) ионов нет, и он не проводит электрический ток. При растворении его в воде происходит реакция, приводящая к образованию ионов:



Подобным же образом концентрированная серная кислота, не содержащая ионов в жидком состоянии и не проводящая электрического тока, образует их при растворении в воде:



Электролитическая диссоциация веществ протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$). Убыль энергии Гиббса (ΔG) системы обусловлена образованием сольватированных ионов. То есть энергия взаимодействия молекул растворителя с растворенным веществом (энергия сольватации) достаточна, чтобы разрушить химические связи в молекулах или ионных кристаллах.

В растворах некоторых электролитов диссоциирует лишь часть молекул. Доля молекул, распавшихся в состоянии равновесия на ионы, характеризуется **степенью электролитической**

диссоциации α — отношению числа молекул, распавшихся на ионы N_i , к общему числу молекул в растворе N :

$$\alpha = N_i/N.$$

Степень электролитической диссоциации вещества, растворенного в данном растворителе, зависит от природы вещества и его концентрации. Если вещество при растворении не диссоциирует ($\alpha = 0$, $N_i = 0$), оно не является электролитом. Степень диссоциации выражается долями единицы (иногда процентами) и изменяется от нуля до единицы.

Электролиты, различающиеся степенью диссоциации, условно можно разделить на две группы. В первую входят электролиты, степень диссоциации которых в растворе близка к единице, т. е. они диссоциированы в растворе практически полностью: $\alpha \sim 1$, $N = N_i$. Такие электролиты называют **сильными**. К ним относятся подавляющее большинство солей, ряд кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI , HMnO_4) и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов (кроме $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Поведение сильных электролитов в растворах не соответствует теории электролитической диссоциации Аррениуса: вследствие их полной диссоциации концентрация ионов велика. Поэтому свойства таких растворов существенно зависят от взаимодействия ионов в растворе как между собой, так и с полярными молекулами растворителя.

Взаимодействие ионов между собой приводит к взаимному притяжению разноименных ионов и отталкиванию одинаково заряженных ионов. В результате в растворе сильного электролита каждый ион окружен ионами противоположного знака — ионной атмосферой. Кроме того, с увеличением концентрации возрастает роль сольватирования ионов. В результате процесса сольватации изменяются размеры растворенных частиц, плотность их заряда, а также вязкость раствора в целом. Эти явления уменьшают «свободу» движения ионов в растворе и оказывают влияние на свойства растворов сильных электролитов.

Вторую группу электролитов составляют вещества, степень диссоциации которых в растворе много меньше единицы, — их называют **слабыми** электролитами, они в растворах диссоциированы не полностью ($\alpha \ll 1$; $N_i \ll N$). Причем равновесие диссоциации таких электролитов практически всегда смещено в сторону недиссоциированных молекул.

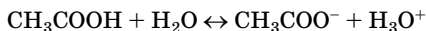
К слабым электролитам относят воду, ряд органических и неорганических кислот (HOCl , H_2S , H_2CO_3 , HCN , H_3BO_3 , HCOOH , CH_3COOH и др.), гидроксид аммония (NH_4OH), а также основания *p*-, *d*-элементов.

Электростатическое взаимодействие имеет место и в растворах слабых электролитов. Однако из-за малой степени диссоциации число ионов невелико, расстояние между ними значительно и электростатическое взаимодействие, сила которого обратно пропорциональна квадрату расстояния между взаимодействующими частицами, существенно не влияет на свойства раствора.

Между этими группами электролитов нет четкой границы, одно и то же вещество в одном растворителе проявляет свойство сильного, а в другом — слабого электролита. Например, LiCl и NaI, имеющие ионную кристаллическую решетку, в водных растворах являются сильными электролитами; при растворении же в уксусной кислоте или ацетоне эти соли являются слабыми электролитами.

Теория электролитической диссоциации связывает количественные изменения в растворах электролитов при увеличении или уменьшении концентрации с изменением степени электролитической диссоциации. Поэтому степень электролитической диссоциации рассматривается как одна из основных количественных характеристик раствора электролита.

Другой количественной характеристикой является константа диссоциации электролита. В растворах слабых электролитов процесс диссоциации протекает обратимо, и к нему может быть применен закон действия масс. Например, для процесса диссоциации уксусной кислоты

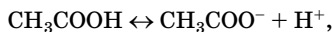


константа равновесия

$$K_c = K_d = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Константу равновесия для процесса диссоциации называют константой диссоциации K_d .

Упрощенную схему диссоциации электролита записывают без участия воды:



тогда

$$K_c = K_d = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (1.30)$$

где в числителе — равновесная концентрация ионов, а в знаменателе — концентрация недиссоциированных молекул (моль/л).

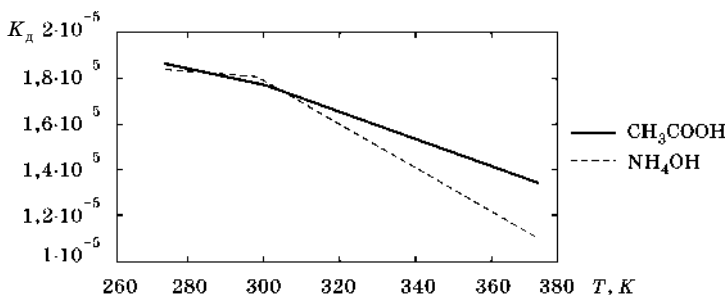


Рис. 4
Зависимость K_d от температуры раствора

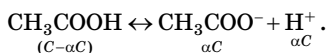
Константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества и растворителя, их температуры и не зависит от концентрации раствора. С повышением температуры значение константы диссоциации обычно уменьшается (рис. 4).

В соответствии с принципом Ле Шателье подобная температурная зависимость K_d свидетельствует о том, что процесс диссоциации является экзотермическим, т. е. суммарная теплота гидратации больше энергии внутримолекулярных связей.

Константа диссоциации является важной характеристикой слабого электролита. Она указывает на энергетическую прочность внутримолекулярных связей вещества и на изменение его энтропии. Чем меньше K_d , тем слабее диссоциирует электролит, тем устойчивее в данном растворителе его молекулы.

Степень диссоциации, в отличие от константы диссоциации, зависит от концентрации раствора — например, $\alpha_{0,1\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,013$, а $\alpha_{1,0\text{н}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,004$.

Для установления связи между этими величинами рассмотрим реакцию диссоциации уксусной кислоты:



Если исходную концентрацию раствора принять равной C , а степень диссоциации — α , то число продиссоциированных молекул кислоты будет равно αC . Так как при диссоциации каждая молекула распадается на один анион (CH_3COO^-) и один катион (H^+), то равновесная концентрация катионов будет совпадать с равновесной концентрацией анионов и составит αC . Равновесная концентрация нераспавшихся молекул CH_3COOH будет равна $(C - \alpha C)$. В соответствии с уравнением (1.30) константа диссоциации

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C}, \quad (1.31)$$

или

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (1.32)$$

Уравнения (1.31) и (1.32) известны как **закон разведения (разбавления) Оствальда** и справедливы для симметричных бинарных электролитов, т. е. электролитов, распадающихся на два иона.

Для растворов очень слабых электролитов, у которых степень диссоциации мала ($\alpha \ll 0,03$), уравнение (1.31) можно упростить, считая, что $(1 - \alpha) \sim 1$. Тогда

$$K_d = \alpha^2 C \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{K_d / C}. \quad (1.33)$$

Из уравнения (1.33) видно, что степень диссоциации возрастает с уменьшением концентрации электролита в растворе, т. е. с разбавлением раствора.

Степень диссоциации слабого электролита может быть определена методом измерения электропроводности раствора. По концентрационной зависимости степени диссоциации можно рассчитать константу диссоциации слабого электролита.

Механизм электропроводности заключается в следующем. Если к электродам приложено напряжение ε , то на заряженную частицу (ион), находящуюся между электродами, будет действовать сила F , равная градиенту потенциала, умноженному на заряд частицы Z_e :

$$F = Z_e \cdot \text{grad}(\varepsilon). \quad (1.34)$$

Сила F вызывает перемещение частицы в направлении поля со скоростью v .

Рассматривая частицу как шарик, перемещающийся в сплошной вязкой среде, можно применить уравнение Стокса

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r}, \quad (1.35)$$

где η — динамическая вязкость растворителя; r — радиус иона.

Согласно уравнению (1.35), частица, находящаяся под действием постоянной силы, приобретает в вязкой среде постоянную скорость, пропорциональную приложенной силе.

Из уравнений (1.34) и (1.35) получаем

$$v = \frac{Z_e}{6\pi\eta r} \cdot \frac{\varepsilon}{l}, \quad (1.36)$$

где l — расстояние между электродами; ε/l — средний градиент потенциала.

Формула (1.36) справедлива только для ионов большого размера (например, органических ионов типа $[(C_4H_9)_4N]^+$).

Если размеры ионов и молекул растворителя близки, то растворитель уже нельзя рассматривать как сплошную среду. В этом случае предполагается «дырочный» механизм проводимости. Считается, что находящиеся перед ионом молекулы растворителя расходятся в стороны, образуется «дырка», в которую потом перескакивает ион. Согласно этим представлениям, перемещение частицы в растворе происходит путем скачков из одного положения равновесия в другое.

Таким образом, электропроводность электролита обеспечивается потоком ионов, движущихся под действием электролитического поля.

Различают удельную κ и молярную λ электропроводности. Удельная электропроводность κ (каппа) — величина, обратная удельному сопротивлению ρ :

$$\kappa = 1/\rho. \quad (1.37)$$

Сопротивление раствора, как и обычных металлических проводников, рассчитывается по закону Ома:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S}, \quad (1.38)$$

где ρ — удельное сопротивление, Ом; l — длина проводника (для растворов — расстояние между электродами), м; S — площадь поперечного сечения (для растворов — площадь электродов), m^2 .

Из формул (1.37), (1.38) следует

$$\begin{aligned} \kappa &= l/SR, \\ [\kappa] &= \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Таким образом, **удельная электропроводность раствора** — это электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Она складывается из удельной электропроводности чистого растворителя κ_0 и удельной электропроводности растворенного вещества $(\kappa - \kappa_0)$. Отношение величины $(\kappa - \kappa_0)$ к концентрации вещества, выраженной в моль/ м^3 , называется **молярной электропроводностью** и обозначается буквой λ (лямбда):

$$\lambda = (\kappa - \kappa_0)/C, \quad (1.40)$$

единицы измерения молярной электропроводности — $\left[\frac{\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}} \right]$.

Молярная электропроводность представляет собой электропроводность электролита, содержащего 1 моль эквивалентов

растворенного вещества и находящегося между параллельными электродами с расстоянием между ними 1 м.

Молярная электропроводность характеризует способность вещества проводить электрический ток. Она зависит от степени диссоциации вещества, от скорости движения частиц в растворе и в общем случае является функцией концентрации.

В растворах электролитов ток переносится катионами и анионами, поэтому молярную электропроводность можно представить в виде суммы ионных электропроводностей λ_i . Для бинарного электролита (распадающегося на один катион и один анион):

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (1.41)$$

где λ_+ , λ_- — ионные электропроводности катиона и аниона соответственно.

Величины λ_+ и λ_- можно рассчитать по формулам:

$$\lambda_+ = FU_+|Z_+|; \quad \lambda_- = FU_-|Z_-|, \quad (1.42)$$

где U_+ , U_- — электрические подвижности катиона и аниона, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; F — постоянная Фарадея, Кл; Z_i — заряд иона.

Подвижность иона — это абсолютная скорость его движения v_i^0 в электрическом поле с единичной напряженностью $E = 1 \text{ В/м}$.

Постоянную Фарадея рассчитывают исходя из того, что 1 моль вещества несет $6,022 \cdot 10^{23}$ элементарных зарядов (число Авогадро N_A), а элементарный заряд $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Значит,

$$F = N_A \cdot e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 96\,484 \text{ Кл} \sim 96\,500 \text{ Кл}.$$

Таким образом, электрический ток, переносимый ионом, зависит от заряда иона и его электрической подвижности. Подвижности и ионные электропроводности возрастают с температурой, что связано со снижением вязкости растворителя и уменьшением сольватации ионов.

В растворах слабых электролитов только часть введенного в раствор вещества находится в виде ионов. Поэтому с учетом степени диссоциации α молярная электропроводность

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-). \quad (1.43)$$

При бесконечном разбавлении раствора, когда $\alpha \rightarrow 1$, уравнения (1.41) и (1.43) переходят в следующее:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (1.44)$$

где λ_+^0, λ_-^0 — предельные электропроводности ионов.

Предельное значение электропроводности есть такое значение, при котором ионы настолько удалены друг от друга, что не препятствуют друг другу при их движении к электродам; оно достигается при бесконечном разбавлении раствора.

Уравнения (1.41), (1.43), (1.44) отражают **закон Кольрауша**, физическая сущность которого заключается в том, что в растворе электролита катионы и анионы переносят ток независимо друг от друга.

Для растворов слабых электролитов электропроводности ионов не зависят от концентрации электролита, так как отсутствует влияние межионного взаимодействия на подвижности ионов. В этом случае отличие λ от λ^0 обусловлено только неполной диссоциацией электролита, поэтому можно записать:

$$\lambda = \alpha \lambda^0. \quad (1.45)$$

По уравнению (1.45) рассчитывают степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (1.46)$$

Затем по уравнению (1.32) определяют константу слабого электролита. Последняя не зависит от концентрации и поэтому дает по сравнению со степенью диссоциации более общую характеристику электролита:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\lambda^2 C}{\lambda^0 (\lambda^0 - \lambda)}, \quad (1.47)$$

где C — концентрация электролита, моль/л.

Уравнение (1.47), как и уравнение (1.32), называют **законом разведения Оствальда**.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита показана на рисунке 5.

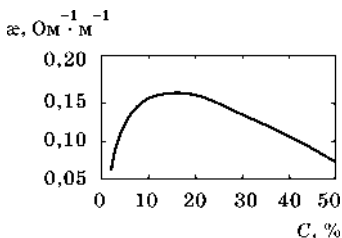


Рис. 5

Зависимость удельной электропроводности от концентрации CH_3COOH в водном растворе при температуре 18°C

Как видно из рисунка, эта зависимость представляет собой кривую, проходящую через максимум при некотором значении C_{max} . При концентрации электролита, близкой к нулю ($C \rightarrow 0$), величина κ стремится к электропроводности чистой воды, которая составляет при 25°C приблизительно $6 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и обусловлена присутствием ионов H_3O^+ и OH^- , возникающих в результате диссоциации воды:

$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Однако чистую воду трудно получить и сохранить вследствие поглощения CO_2 и других газов из воздуха, а также щелочей и других электролитов — из стеклянной посуды. Обычная дистиллированная вода в равновесии с воздухом ($2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$) имеет электропроводность около $10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$.

С повышением концентрации электролита до значения C_{max} электропроводность возрастает, что связано с увеличением числа ионов в растворе. Однако чем больше ионов в растворе, тем сильнее проявляется ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их моляризации (образование молекул, ассоциатов вещества). Поэтому почти всегда зависимость электропроводности от концентрации проходит через максимум.

Зависимость молярной электропроводности от концентрации вещества в растворе показана на рисунке 6.

Молярная электропроводность падает с ростом концентрации, что связано с уменьшением степени диссоциации вещества. При нулевой концентрации, т. е. при бесконечном разбавлении раствора, молярная электропроводность наибольшая; при этом она стремится к некоторому пределу λ^0 .

В растворах слабых электролитов образование нейтральных молекул происходит уже при очень низких концентрациях ионов, поэтому выход λ на предел экспериментально наблюдать не удается. В этом случае значение λ^0 определяют косвенно — по значению молярной концентрации уксусной кислоты (рис. 6).

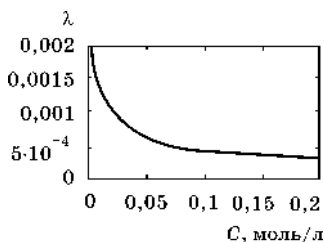


Рис. 6
Зависимость молярной электропроводности от концентрации уксусной кислоты

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В растворах электролитов ионы могут перемещаться под действием либо градиента химического потенциала μ_i (диффузия), либо электрического поля (миграция). Электропроводность раствора электролита обеспечивается потоками ионов, возникающими под действием градиента электрического потенциала, т. е. потоками миграции. Использование переменного тока позволяет устранить осложнения, связанные с одновременной диффузией ионов в противоположных направлениях, так как при этом ионы колеблются около некоторого среднего положения и $\text{grad } \mu_i = 0$.

Однако использование переменного тока при определении электропроводности вызывает свои осложнения, связанные с емкостными и индукционными эффектами. Но современные приборы, в которых учтены все особенности проводников 2-го рода, позволяют получать надежные результаты.

Методы измерения электропроводности на постоянном и переменном токе называются **кондуктометрией** и относятся к точным методам; при соблюдении ряда требований измерение сопротивления раствора может быть выполнено с точностью до 0,01%. Эти требования включают:

- 1) устранение поляризации электродов;
- 2) применение точного регулирования температуры.

Электропроводность электролита зависит от температуры. Так, изменение температуры на 1°C приводит к изменению электропроводности на 2%. Поэтому измерения электропроводности проводят в термостате, или результаты измерений приводят к определенной температуре, используя температурный коэффициент электропроводности. В кондуктометрии чаще всего таким значением температуры является значение 25°C, и текущие значения κ_t пересчитываются к этой температуре по формуле

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa_t}{1 + \alpha_t(t - 25)},$$

где α_t — температурный коэффициент электрической проводимости.

Для разных электролитов значения α_t различны.

При измерении электропроводности задача состоит в том, чтобы определить электрическое сопротивление слоя раствора между двумя идентичными электродами. Поэтому измерения проводят в электрохимических ячейках (рис. 7).

В качестве электродов в ячейке используют обычно платиновые пластины, которые предварительно покрывают слоем платиновой черни (платинируют). Платинирование электродов позволяет уменьшить осложнения, связанные с поляризацией электродов и с емкостными эффектами. Цилиндриче-

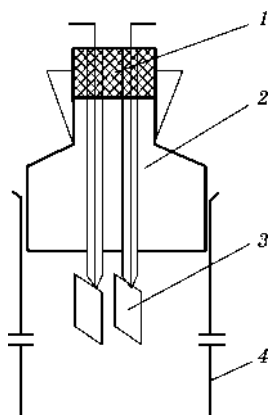


Рис. 7
Схема
электрохимической
ячейки:

1 — верхняя трубка; 2 — изолирующие трубки; 3 — платиновые электроды; 4 — нижняя трубка.

ская стеклянная трубка 1 длиной около 5 см снабжена двумя выступающими трубками 2, которые находятся на расстоянии около 1 см друг от друга. В эти трубки вставлена проволока (обычно платиновая), к которой приварены электроды 3. Причем взаимное расположение электродов всегда четко фиксировано. Стеклянная трубка своей расширенной частью со шлифом вставляется в другую трубку 4. То есть ячейка является разъемной для очистки и возобновления поверхности электродов.

ПРИНЦИП КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Электропроводность — это величина, обратная электрическому сопротивлению. Сопротивление R ($\text{Ом} \cdot \text{м}^{-1}$) проводника прямо пропорционально его длине l и обратно пропорционально площади поперечного сечения S — уравнение (1.38). А удельная электропроводность κ — величина, обратная удельному сопротивлению, см. уравнение (1.37).

Растворы электролитов, подобно другим проводникам, подчиняются закону Ома:

$$I = \frac{\varepsilon}{R}, \quad (1.48)$$

где I — ток, А; ε — напряжение гальванического элемента, В; R — сопротивление, Ом.

Комбинируя уравнения (1.38) и (1.48), получаем

$$\frac{\varepsilon S}{\rho l} = \frac{\varepsilon \kappa S}{l} = I.$$

Если принять ε , S и l равными единице, то в этом случае удельная электропроводность численно равна току, проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным единице, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины проводника. Ток зависит от числа и скорости движения ионов в растворе, а также от количества переносимых ими зарядов. В этом процессе участвуют все ионы; полный ток обусловлен миграцией катионов (положительно заряженных ионов) к катоду, а анионов (отрицательно заряженных ионов) в противоположном направлении — к аноду.

При измерении электропроводности задача состоит в том, чтобы измерить электрическое сопротивление слоя раствора между идентичными электродами. Поэтому измерения проводят с помощью электрохимической ячейки, расположение электродов в которой строго фиксировано.

Как следует из уравнения (1.39), для определения удельной электропроводности необходимо знать величину $\frac{l}{S}$, которая зависит от геометрии ячейки, размеров электродов и расстояния между ними — это постоянная, или константа, ячейки:

$$\frac{l}{S} = A.$$

Для определения постоянной ячейки измеряют сопротивление R_x стандартного раствора хлорида калия, электропроводность которого известна при различных температурах ($\alpha_{\text{уд}}$, см. Приложение 2). В этом случае $A = \alpha_{\text{уд}} \cdot R_x$.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА

Для измерения электропроводности в данной работе используются растворы CH_3COOH с молярной концентрацией 0,04; 0,02; 0,01; 0,005 моль/л.

Приготовить такие растворы можно последовательным разбавлением водой 0,04 М раствора, а концентрацию кислоты рассчитать в соответствии с законом эквивалентов:

$$C_{N_1} \cdot V_1 = C_{N_2} \cdot V_2, \quad (1.49)$$

где C_{N_1}, C_{N_2} — молярные концентрации эквивалентов CH_3COOH соответственно 0,04 М и 0,02 М (0,01 М или 0,005 М) растворов.

Для растворов CH_3COOH понятия «молярная концентрация» и «молярная концентрация эквивалентов вещества» совпадают.

Таким образом, для приготовления:

- 0,02 М раствора необходимо в измерительный стакан вместимостью 100 мл налить из бюретки 50 мл 0,04 М раствора CH_3COOH и добавить из бюретки 50 мл воды;
- 0,01 М раствора — 25 мл 0,04 М раствора кислоты и 75 мл воды;
- 0,005 М раствора — 12,5 мл 0,04 М раствора кислоты и 87,5 мл воды.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерение электропроводности растворов в данной работе проводят с помощью прибора «Кондуктометр Анион-4120».

Электрохимическая ячейка прибора выполнена в виде датчика ДКВ-1, в памяти которого находится константа ячейки.

При измерении электропроводности в растворах с различной температурой прибор автоматически обеспечивает пересчет электропроводности к температуре 25°C*.

Перед началом измерений подготовьте рабочее место, проверьте наличие дистиллированной воды, фильтровальной бумаги и анализируемого раствора. Ополосните датчик и осушите его фильтровальной бумагой.

Для проверки показаний прибора сначала определите электропроводность стандартного раствора хлорида калия и сравните с данными, приведенными в таблице Приложения 2.

Опустите ДКВ-1 в исследуемый раствор и перемешайте раствор датчиком для смачивания поверхностей ячейки, электродов и ускорения процесса установления температурного режима. Включите прибор, снимите показания электропроводности и температуры.

Для уменьшения ошибки опыта измерение электропроводности необходимо начинать с раствора с меньшей концентрацией кислоты и предварительно промыть датчик ДКВ-1 исследуемым раствором.

Для обеспечения достоверности и точности измерений датчик ДКВ-1 следует содержать в чистоте. При измерениях на поверхностях датчика задерживаются остатки растворов, и поэтому обязательно ополаскивайте датчик дистиллированной водой (при ее отсутствии — анализируемым раствором) как перед измерениями, так и при переносе из одного раствора в другой. Особенно тщательно выполняйте эту операцию при переносе датчика из концентрированных растворов в растворы с низкой концентрацией. При частой работе с растворами рекомендуется осушать датчик фильтровальной бумагой.

Датчик погружайте в раствор так, чтобы раствор полностью закрывал кондуктометрическую ячейку, а расстояние между корпусом датчика и стенками сосуда было не менее 1 см.

Температуры раствора и ДКВ-1 чаще всего различны, и поэтому температура раствора после опускания в него датчика стремится к новому равновесному состоянию. Этот процесс длится 3–5 мин, при этом раствор рекомендуется периодически перемешивать, для чего можно использовать тот же ДКВ-1.

* Относительная погрешность при измерении электропроводности составляет $\pm 2\%$ (но не менее 2 мкСм/см).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ

Ячейку тщательно промыть дистиллированной водой (не менее трех раз). Измерить сопротивление нескольких порций дистиллированной воды, одновременно измерить ее температуру. Результаты измерений занести в таблицу 4.

Т а б л и ц а 4

Электропроводность воды

| Номер опыта | $t, ^\circ\text{C}$ | $\kappa, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ | H_2O |
|-------------|---------------------|--|----------------------|
| 1 | | | Дистиллированная |
| 2 | | | Водопроводная |

Измерить удельную электропроводность водопроводной воды. Объяснить причины изменения электропроводности по сравнению с электропроводностью чистой воды. Результаты опыта внести в таблицу 4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Для определения константы диссоциации CH_3COOH необходимо измерить удельную электропроводность четырех растворов кислоты разной концентрации при постоянной температуре.

Перед измерением ячейку надо ополоснуть раствором измеряемой концентрации. Измерение следует начать с раствора кислоты с меньшей концентрацией вещества.

Затем по уравнению (1.40) рассчитать молярную электропроводность:

$$\lambda = (\kappa - \kappa_0)/C, \quad [\lambda] = \text{м}^2\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},$$

где κ — электропроводность кислоты; κ_0 — электропроводность чистой воды, определенная ранее. Здесь C — концентрация, выраженная в моль/м³.

Для приведенных концентраций определить молярные электропроводности с учетом удельной электропроводности дистиллированной воды.

По уравнению (1.46) найти степень электролитической диссоциации α для всех приведенных концентраций.

Предельную молярную электропроводность растворов уксусной кислоты следует вычислить по уравнению (1.44) как сумму

Т а б л и ц а 5

**Электропроводность растворов
и константа диссоциации**

| Номер опыта | Концентрация растворов, моль/л | κ | λ | λ^0 | α | K_d |
|----------------|--------------------------------------|----------|-----------|-------------|----------|-------|
| 1 | 0,04 | | | | | |
| 2 | 0,02 | | | | | |
| 3 | 0,01 | | | | | |
| 4 | 0,005 | | | | | |

электропроводностей катиона и аниона. Данные по предельным значениям электропроводности ионов представлены в таблице Приложения 3. Константа диссоциации уксусной кислоты рассчитывается по уравнению (1.47). Экспериментальные данные и результаты расчетов внести в таблицу 5.

На основании полученных величин необходимо построить графики зависимости удельной и молярной электропроводности от концентрации CH_3COOH , а также степени диссоциации от концентрации, сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Выведите закон разведения Оствальда.
2. Электропроводность электролитов. Какие факторы влияют на электропроводность?
3. Что такое удельная и молярная электропроводности?
4. От чего зависит подвижность ионов в растворах?
5. Как связана молярная электропроводность электролита со степенью диссоциации?
6. Каким образом константа диссоциации электролита связана с электропроводностью?
7. Для чего вводится константа прибора A ? Какой смысл имеет эта величина?
8. В чем заключается механизм электропроводности?
9. Из каких величин складывается предельная молярная электропроводность электролита?
10. Как зависит электропроводность от температуры?
11. Для каких электролитов применим закон Кольрауша?
12. Объясните, почему молярная электропроводность при малых концентрациях кислоты резко падает с ростом концентрации.

1.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1.3.1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Кристаллическая решетка металла построена из атомов и катионов металла, занимающих определенные места в узлах решетки, а свободные валентные электроны движутся между узлами решетки в виде так называемого электронного газа. В незаряженном куске металла число положительных зарядов катионов равно числу электронов электронного газа (рис. 8).

При погружении пластинки металла в воду или в раствор его соли полярные молекулы воды, соответственно ориентируясь около катионов металла на поверхности пластинки, вытягивают их в раствор. При этом нарушается электрическая нейтральность металла и раствора.

Если в раствор перешли катионы металла (Me^{n+}), то заряд металла станет отрицательным, так как число катионов уменьшилось, в то время как число электронов осталось неизменным. Вместе с тем слой раствора у поверхности металла приобрел избыточный положительный заряд за счет перешедших в него катионов.

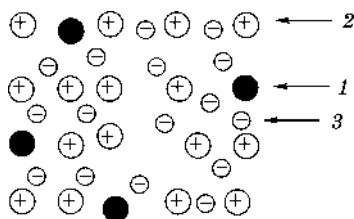


Рис. 8
Схематическое изображение кристаллической решетки металла:

1 — атомы металла; 2 — катионы металла; 3 — электроны.

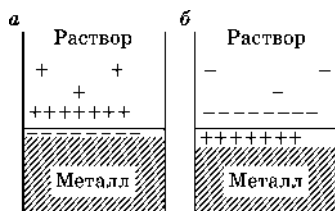
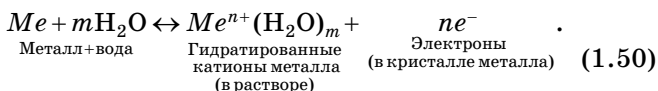


Рис. 9
Двойной электрический слой:

а — раствор заряжен положительно, металл — отрицательно; б — раствор заряжен отрицательно, металл — положительно.

Кроме возможности перехода катионов металла в раствор существует еще возможность обратного их осаждения на поверхность металла; при этом гидратированный катион теряет гидратную оболочку и входит в кристаллическую решетку металла. По мере увеличения концентрации катионов в растворе, т. е. с ростом положительного заряда раствора и отрицательного заряда металла, скорость растворения металла ($v_{\text{раств}}$) понижается, а скорость осаждения катионов металла ($v_{\text{осажд}}$) возрастает до тех пор, пока не наступит равновесие. Переход ионов металла в раствор сопровождается потерей электронов атомами металлов, т. е. является процессом окисления, обратный процесс — превращение гидратированных ионов металла в атомы — процессом восстановления.

Когда $v_{\text{раств}} = v_{\text{осажд}}$ ($v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$), имеет место динамическое равновесие. При этом состояние металла можно выразить следующей схемой:



Или упрощенно:



Катионы, скопившиеся у поверхности металла при концентрации, отвечающей равновесию, не могут удалиться от нее вглубь раствора. Этому препятствует электростатическое притяжение между гидратированными катионами и избыточными электронами на поверхности металла. Вследствие притяжения образуется двойной электрический слой, схематически показанный на рисунке 9а (фактически строение двойного электрического слоя является более сложным, чем указано на схеме).

Двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, одна из обкладок которого представляет собой заряженную поверхность металла, а другая — заряженный слой ионов в растворе у поверхности металла. Между разноименно заряженными обкладками и возникает разность потенциалов $\Delta\phi$.

Образование такого двойного электрического слоя, как показано на рисунке 9а, обусловлено легкой окисляемостью атомов металла и характерно для активных металлов (Mg, Zn, Fe и т. д.).

У малоактивных металлов (Cu, Ag, Au) при погружении их в раствор собственных ионов (например, медь в растворе сульфата меди) наблюдается иная картина: часть гидратированных катионов металла, потеряв гидратную оболочку, способна войти в кристаллическую решетку металла, и заряд металла станет положительным за счет катионов, осажденных на пластинке (см. рис. 9б). Оставшийся в растворе избыток анионов притянется положительно заряженной поверхностью металла. Образование такого двойного электрического слоя обусловлено способностью катионов малоактивных металлов легко восстанавливаться из растворов их солей.

Любой металл, погруженный в раствор электролита, называют электродом.

Разность потенциала между электродом и окружающей его водной средой обычно называют **электродным потенциалом металла** ($\varphi_{Me^{n+}/Me}$). Равновесному состоянию отвечает равновесный электродный потенциал ($\varphi_{Me^{n+}/Me}^P$).

Измерить абсолютную величину потенциала, возникшего на электроде, практически невозможно, поэтому вместо абсолютных потенциалов измеряют относительные, пользуясь для этого электродами сравнения.

В качестве эталона для определения электродных потенциалов служит **стандартный водородный электрод (СВЭ)**, потенциал которого условно принимают равным нулю при стандартных условиях: $T = 298 \text{ К}$, $P_{H_2} = 10325 \text{ Па}$, $a_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$.

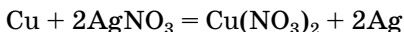
Разность потенциалов между металлом, погруженным в водный раствор его соли, содержащий один моль ионов металла в литре (точнее, при активности ионов Me^{n+} , равной единице), и стандартным водородным электродом называют **стандартным (нормальным) электродным потенциалом металла**. Электродные потенциалы металлов могут служить сравнительной количественной характеристикой

их восстановительной и окислительной способности. Если электрод является восстановителем по отношению к стандартному водородному электроду, то величина его электродного потенциала будет иметь знак (–), а если окислителем — (+).

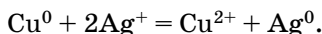
Располагая металлы в ряд по величине их стандартных электродных потенциалов, получим так называемый ряд напряжений (см. табл. 6).

Следствия, вытекающие из ряда напряжений (справедливы лишь для стандартных условий):

1. Каждый из находящихся в этом ряду металлов вытесняет из растворов солей все металлы, стоящие ниже (табл. 6):

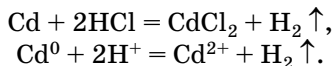


или



При этом вытесняемый металл осаждается на поверхность вытесняющего.

2. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода (т. е. имеющие отрицательный электродный потенциал), вытесняют газообразный водород из растворов кислот ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, HCl , HBr , HI , CH_3COOH , H_3PO_4 и других, кроме HNO_3 и концентрированной H_2SO_4):



3. Восстановительная способность атомов металлов (способность отдавать электроны) уменьшается от начала к концу ряда.

4. Окислительная способность ионов металлов (способность присоединять электроны) увеличивается от начала к концу ряда.

5. В гальваническом элементе анодом является тот электрод, который в ряду напряжений имеет меньший потенциал, т. е. более активный металл, катодом — электрод с большим потенциалом, при этом электроны всегда движутся от анода к катоду.

Ряд напряжений металлов
(стандартные электродные потенциалы некоторых металлов)

| Электрод | Электродный процесс (реакция) | Нормальный электродный потенциал (φ^0), В | Электрод | Электродный процесс (реакция) | Нормальный электродный потенциал (φ^0), В |
|------------------------------|---|---|-----------------------------------|--|---|
| $\text{Li}^+ \text{Li}$ | $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$ | -3,01 | $\text{Co}^{2+} \text{Co}$ | $\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$ | -0,28 |
| $\text{K}^+ \text{K}$ | $\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$ | -2,92 | $\text{Ni}^{2+} \text{Ni}$ | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$ | -0,25 |
| $\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$ | $\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$ | -2,90 | $\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$ | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$ | -0,14 |
| $\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$ | $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$ | -2,87 | $\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$ | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$ | -0,13 |
| $\text{Na}^+ \text{Na}$ | $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$ | -2,71 | $\text{H}^+ \text{H}_2$ | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0,00 |
| $\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$ | $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2,36 | $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0,34 |
| $\text{Al}^{3+} \text{Al}$ | $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$ | -1,66 | $\text{O}_2 \text{OH}^-$ | $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ | +0,41 |
| $\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$ | $\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$ | -1,18 | $\text{Ag}^{2+} \text{Ag}$ | $\text{Ag}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ag}$ | +0,80 |
| $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$ | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0,76 | $\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$ | $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$ | +0,79 |
| $\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$ | $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$ | -0,74 | $\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$ | $\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$ | +1,19 |
| $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$ | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0,44 | $\text{O}_2 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | +1,23 |
| $\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$ | $\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$ | -0,40 | $\text{Au}^{3+} \text{Au}$ | $\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$ | +1,50 |

Величина равновесного потенциала зависит от следующих факторов:

- природы металла, т. е. его химической активности;
- температуры среды;
- активности ионов металла в растворе;
- числа электронов, принимающих участие в электродной реакции:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = f(\varphi_{Me^{n+}/Me}^0, T, a_{Me^{n+}/Me}, n).$$

В целом эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}, \quad (1.52)$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); n — число электронов, принимающих участие в электродной реакции (или заряд иона металла); T — температура, К; $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$ — стандартный электродный потенциал, характеризующий природу металла (т. е. при $a_{Me^{n+}} = 1$ моль/л); F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль (экв); Me^{n+}/Me — условная запись металл/раствор электролита, причем Me^{n+} — окисленная форма металла, Me — восстановленная форма.

Подставив в формулу (1.52) числовые значения F , R и заменив натуральный логарифм на десятичный, а активность — на концентрацию ($C_{Me^{n+}}$, C_{Me}), принимая при этом концентрацию металла, равную 1, получим при $T = 298^\circ\text{K}$

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}. \quad (1.53)$$

Для более точных расчетов необходимо использовать активность, связь которой с концентрацией выражается уравнением $a = fC$, где f — коэффициент активности.

Например, для системы Zn^{2+}/Zn электродный потенциал выразится уравнением

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Zn^{2+}},$$

где $n = 2$ (это число электронов в уравнении анодной реакции $Zn - 2e^- \leftrightarrow Zn^{2+}$).

Если концентрация ионов цинка равна единице ($C_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л), то потенциал цинка становится равным его стандартному потенциалу:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

Таким образом, стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала.

Электроды. В электрохимической практике различают электроды I, II рода, газовые и некоторые специальные.

Электроды I рода — это полуэлементы, состоящие из металла, погруженного в раствор собственных ионов. Схема электрода: $\text{Me}|\text{Me}^{n+}$. Электродная реакция: $\text{Me} - ne^- \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$.

Уравнение Нернста для электродов I рода (1.53):

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Потенциал электрода I рода определяется концентрацией (точнее, активностью) ионов металла.

Электроды II рода — это полуэлементы, состоящие из металла, покрытого слоем его труднорастворимого соединения (соли, оксида, гидроксида) и погруженного в раствор, содержащий анионы труднорастворимого соединения. Схема электрода: $\text{An}^-|\text{MeAn}, \text{Me}$. Электродная реакция: $\text{MeAn} + ne^- \leftrightarrow \text{Me} + \text{An}^{n-}$, где An^- — анион.

Выражение для потенциала данной реакции можно записать

$$A\varphi_{\text{An}^-/\text{MeAn}} = \varphi_{\text{An}^-/\text{MeAn}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{C_{\text{MeAn}}}{C_{\text{An}^-} \cdot C_{\text{Me}}}. \quad (1.54)$$

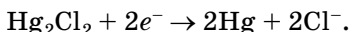
Концентрации твердых веществ: металла (C_{Me}) и его труднорастворимого соединения (C_{MeAn}) практически постоянны (при $T \approx \text{const}$), их принимают равными единице. В этом случае выражение (1.54) можно упростить

$$\varphi_{\text{An}^-/\text{MeAn}} = \varphi_{\text{An}^-/\text{MeAn}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{An}^-}. \quad (1.55)$$

Потенциал электродов II рода определяется концентрацией (активностью) анионов труднорастворимого соединения.

Величины потенциалов II рода легко воспроизводимы и устойчивы. Эти электроды применяют в качестве стандартных полуэлементов, или электродов сравнения, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов. Наиболее часто используют каломельные и хлорсеребряные электроды.

Каломельный электрод представляет собой ртуть, покрытую слоем пасты из каломели (Hg_2Cl_2) и ртути и находящуюся в контакте с раствором KCl . Схема электрода: $\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. Электродная реакция:



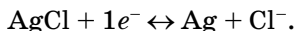
Потенциал каломельного электрода обратим относительно ионов хлора:

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-},$$

где $\varphi^0 = +0,2678$ (В) — стандартный потенциал электрода относительно водородного электрода.

Наиболее удобны в обращении каломельные электроды, в которых концентрации KCl или отвечают насыщенному раствору, или равны соответственно 0,1; 1 моль/л (табл. 7).

Хлорсеребряный электрод представляет собой серебро, покрытое слоем AgCl и погруженное в раствор KCl . Схема электрода: $\text{Cl}^-|\text{AgCl}, \text{Ag}$. Электродная реакция:



Потенциал электрода обратим относительно ионов хлора

$$\varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}} = \varphi_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}}^0 - 0,0591 \lg C_{\text{Cl}^-},$$

где $\varphi^0 = 0,222$ (В).

Таблица 7

Значения электродного потенциала каломельного электрода

| φ (В) | $t, ^\circ\text{C}$ | Концентрация KCl , моль/л | | |
|---------------|---------------------|------------------------------------|--------|--------------------|
| | | 0,1 | 1 | Насыщенный раствор |
| | 18 | 0,337 | 0,2845 | 0,2483 |
| | 20 | 0,3368 | 0,2840 | 0,2471 |
| | 25 | 0,3365 | 0,2828 | 0,2438 |

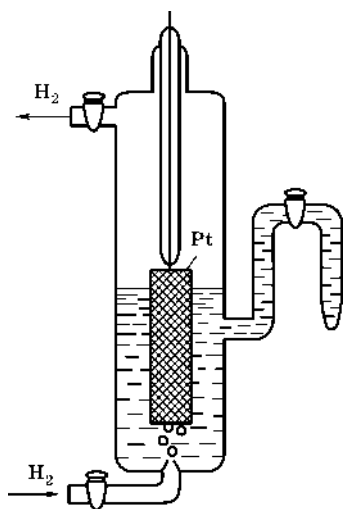


Рис. 10
Схема водородного электрода

Электроды II рода используют в качестве стандартных электродов, или электродов сравнения, по отношению к которым измеряют потенциалы других электродов.

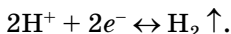
Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и является катализатором электродной реакции. Он не должен посылать в раствор собственные ионы, и лучше всего удовле-

творяют этому условию платина и другие инертные металлы.

Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газовые компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов.

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, контактирующей с газообразным водородом (H_2), находящимся под давлением 101 кПа (1 атм) и раствором кислоты (HCl , H_2SO_4), в котором активность ионов H^+ равна единице (рис. 10).

Условная запись электрода: $H^+|H_2, Pt$. Электродная реакция:



Уравнение Нернста для расчета потенциала:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}. \quad (1.56)$$

Учитывая, что

$$\lg a_{H^+} = -pH, \text{ а } \varphi_{H^+/H_2}^0 = 0,$$

получим

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \cdot \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}, \quad (1.57)$$

где P_{H_2} — парциальное давление H_2 ; a_{H} — активность ионов H^+ .

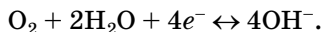
Напомним, что кислотность раствора характеризуется концентрацией ионов водорода (H^+). Для удобства вместо активности ионов H^+ при выражении кислотности применяют водородный показатель (pH), значение которого находят по формуле $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$. Нейтральному раствору соответствует $\text{pH} = 7$, кислому — $\text{pH} < 7$, щелочному — $\text{pH} > 7$.

Потенциал водородного электрода становится меньше с увеличением давления водорода и pH. Если $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, то

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH}. \quad (1.58)$$

Аналогичен водородному *кислородный электрод*, в котором металлический электрод (например, платина) находится в равновесии с газообразным растворенным кислородом, а также продуктами его восстановления. На границе раздела платина/раствор создается двойной электрический слой; сам электрод при этом заряжается положительно. Схема кислородного электрода: $\text{O}_2, \text{Pt}|\text{OH}^-$.

В нейтральных и щелочных средах на электроде реализуется уравнение



Выражение равновесного потенциала кислородного электрода — выводится аналогично уравнению (1.56) с учетом электродной реакции для кислородного электрода и с заменой a_{OH^-} посредством ионного произведения воды на pH — имеет вид

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH}. \quad (1.59)$$

Потенциал кислородного электрода становится больше с увеличением давления кислорода и уменьшением pH.

Если $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, то

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{pH}. \quad (1.60)$$

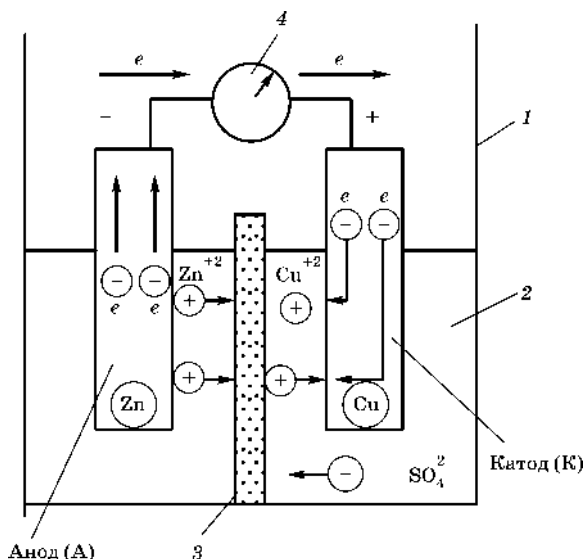


Рис. 11

Схема гальванического элемента Якоби — Даниэля:

«-» — анод внешней цепи; «+» — катод внешней цепи; 1 — батарейный стакан; 2 — раствор электролита; 3 — пористая перегородка; 4 — гальванометр.

Гальванический элемент — это преобразователь химической энергии (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию.

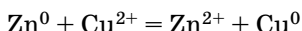
Электрическим током называют направленное перемещение электрических зарядов по проводнику при наличии разности потенциалов на его концах. Например, если медную и цинковую пластинки погрузить в растворы их солей, разделенные пористой перегородкой, и затем внешние концы пластинок соединить проводником I рода (внешняя цепь), то в проводнике получим направленный поток электронов от Zn (более активного металла) к Cu (менее активному металлу) и одновременное перемещение ионов в электролите: катионов к катоду, анионов к аноду — внутренняя цепь (рис. 11).

Уход электронов с цинковой пластинки (анода) вызывает дальнейший переход его ионов в раствор — процесс

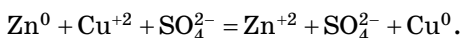
окисления. На медной пластинке (катоде) одновременно происходит **процесс восстановления** ионов металла, находящихся в растворе. Следовательно, при работе гальванического элемента на электродах происходят следующие процессы:

| На цинке (–), аноде — окисление | На меди (+), катоде — восстановление |
|---|--|
| $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^0$ |
| Цинк растворяется (концентрация ионов цинка повышается) | Выделяется металлическая медь (концентрация ионов меди понижается) |

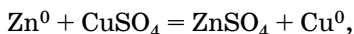
Сложив уравнения реакций на цинке и меди, получим



или



Это уравнение равноценно суммарному уравнению реакции



при которой гальванический элемент дает электрическую энергию (**токообразующая реакция**).

Замыкание внутренней цепи происходит следующим образом. Так как вследствие работы гальванического элемента около цинкового электрода (в анолите*) создается избыток ионов Zn^{2+} и раствор заряжается положительно, а около медного (в католите*) — избыток SO_4^{2-} и раствор заряжается отрицательно, то возникает диффузия ионов SO_4^{2-} через пористую перегородку справа налево. Концентрация ZnSO_4 при этом повышается, а концентрация CuSO_4 — понижается.

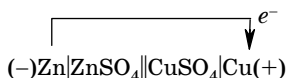
*Часть электролита, примыкающая к аноду, называется анолитом, а часть, примыкающая к катоду, — католитом.

Электроны всегда будут перемещаться по проводнику от электрода с меньшим значением потенциала (Zn) к электроду с бóльшим значением потенциала (Cu). Поэтому отрицательным полюсом гальванического элемента будет цинковый электрод, а положительным — медный.

Таким образом, действие всякого гальванического элемента основано на окислительно-восстановительных процессах, происходящих на электродах, в результате которых создается разность потенциалов и возникает поток электронов от анода к катоду.

Для того чтобы гальванический элемент работал, обязательно погружать металлические пластинки в растворы своих солей. Важно лишь наличие (в растворе электролита или на электроде) окислителя, который мог бы принять электроны, приходящие от отрицательного электрода на положительный. Так, при погружении цинковой и медной пластин в раствор серной кислоты мы получим гальванический элемент (элемент Вольта), который можно использовать в качестве химического источника электрической энергии.

Для условного изображения гальванических элементов принята специальная форма записи, при которой все составляющие их вещества записываются подряд в одну строчку. Начинается запись с отрицательного электрода (анода), одна вертикальная черточка на схеме означает границу между металлом и раствором, а две линии — границу между растворами. Например, электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



Максимальная разность потенциалов электродов гальванического элемента называется напряжением или **электродвижущей силой (ЭДС)**. Для расчета ЭДС гальванического элемента необходимо из потенциала электрода с

бóльшим значением (катод) вычесть потенциал электрода с меньшим значением (анод):

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}, \quad (1.61)$$

где E — ЭДС; $\varphi_{\text{к}}$ — потенциал катода; $\varphi_{\text{а}}$ — потенциал анода.

Например, для вычисления ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, когда металлы погружены в растворы их солей с концентрацией ионов 1 моль/л, надо из стандартного электродного потенциала меди $+0,34$ В (см. табл. 6) вычесть стандартный электродный потенциал цинка $-0,76$ В:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Чем дальше друг от друга расположены два металла в ряду напряжений, тем больше ЭДС построенного из них гальванического элемента. Так, если вместо цинкового электрода взять магниевый, то стандартная ЭДС (E^0) этого элемента будет

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = 0,34 - (-2,36) = 2,68 \text{ В.}$$

ЭДС измеряется при отсутствии тока во внешней цепи. Для практики более важной величиной, чем ЭДС, является напряжение при замкнутой внешней цепи.

Напряжение при работе элемента всегда меньше ЭДС по двум причинам: во-первых, потенциалы электродов при работе элемента отличаются от равновесных значений вследствие поляризации электродов; во-вторых, часть ЭДС теряется на преодоление внутреннего сопротивления элемента.

Поляризация — это отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении тока, является следствием отставания электродных процессов от перетока электронов по внешней цепи. При этом поляризация анода — положительная величина, катода — отрицательная.

Лабораторная работа № 6

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Цель: опытным путем измерить электродные потенциалы металлов и напряжение гальванического элемента; экспериментальные результаты сравнить с рассчитанными величинами по уравнению Нернста; используя опытное значение ЭДС, рассчитать энергию Гиббса реакций, протекающих на электродах.

Реактивы, приборы и оборудование: электролиты: сульфаты цинка и меди с различной молярной концентрацией (0,01; 0,1; 1 моль/л); хлорид калия (насыщенный раствор); электроды: цинковый, медный, каломельный, хлорсеребряный; преобразователь автокомпенсационного типа «Эксперт-001».

**ИЗМЕРЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА**

При работе гальванического элемента его ЭДС не сохраняет строго определенного значения вследствие изменений, происходящих у электродов и в объеме раствора. Поэтому ЭДС должна измеряться в отсутствие тока в цепи.

Если через элемент будет проходить ток, то измеренная разность потенциалов будет меньше, чем величина равновесных потенциалов. Замыкание элемента на вольтметр, который потребляет некоторый ток, приводит к тому, что электроны от более отрицательного полюса будут переходить к более положительному.

В растворе также начнется движение ионов, и в элементе возникнет ток, в результате которого потенциалы электродов будут меняться.

С учетом вышесказанного измерение напряжения электрохимического элемента осуществляется двумя способами: компенсационным (метод Поггендорфа) или с помощью высокоомного вольтметра. Сущность компенсационного метода состоит в том, что источник тока, напряжение которого постоянно и известно, например аккумулятор 1 (рис. 12),

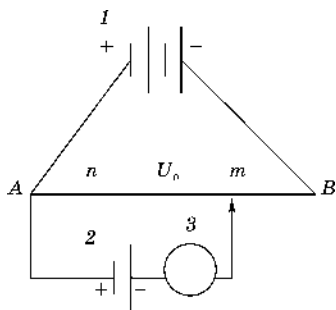


Рис. 12

Простейшая схема измерения напряжения на электродах гальванического элемента компенсационным способом:

1 — аккумулятор; 2 — электрохимический элемент; 3 — гальванометр.

замыкается на реохорд (AB), в боковую цепь последовательно включают измеряемый электрохимический элемент 2, направление тока которого обратно направлению тока от аккумулятора, и 3.

Реохордом добиваются отсутствия тока в цепи и рассчитывают напряжение элемента:

$$U = U_0 \frac{n}{n + m}, \quad (1.62)$$

где U_0 — напряжение гальванического элемента; n, m — отрезки реохорда (рис. 12).

При измерениях напряжения на электродах электрохимического элемента возникает необходимость иметь вспомогательный элемент с хорошо известным и устойчивым напряжением, практически не зависящим от температуры. С этой целью применяется нормальный элемент Вестона.

Для измерения ЭДС электрохимических систем обычно используется высокоомный измерительный преобразователь автокомпенсационного типа, реализуемый в различных приборах. В данной работе используется преобразователь прибора «Эксперт-001».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыт 1. Определение ЭДС гальванического элемента

Составьте предложенный преподавателем гальванический элемент, например: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$. Для этого в равные стаканы на 50 мл налейте примерно по 35 мл раствора ZnSO_4 и CuSO_4 известной концентрации. Стаканы с растворами поставьте рядом с держателями электродов и «Экспертом-001» (рис. 13).

Цинковый и медный электроды зачистите мелкой наждачной бумагой, промойте дистиллированной водой и удалите остатки воды с электродов фильтровальной бумагой. Вставьте электроды в отверстия держателя электродов таким образом,

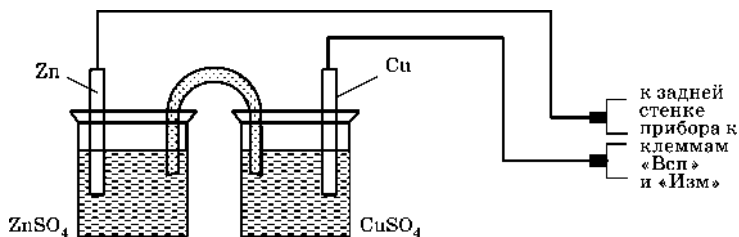


Рис. 13

Схема исследуемого гальванического элемента

Т а б л и ц а 8

ЭДС гальванического элемента $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu}$ (пример)

| Концентрация электролитов, моль/л | | ЭДС (E_x), опытная, В | ЭДС (E_n), расчет, В | ΔG , кДж/моль | Ошибка опыта, % |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------|
| ZnSO ₄ | CuSO ₄ | | | | |
| 1,00 | 0,01 | 1,03 | 1,041 | 198,79 | 1,1 |

чтобы они на 2/3 оказались погруженными в растворы своих ионов в стаканчиках. Соедините растворы электролитов в стаканчиках с помощью электролитического ключа (*U*-образной стеклянной трубки, заполненной специальным составом).

Электроды (в нашем примере — цинковый и медный) подсоедините с помощью проводов к клеммам прибора. Измерение напряжения проводите в режиме «Вольтметр», который устанавливается кнопкой «Ввод». Нажмите кнопку «Изм».

Результат, равный, например, $E_x = 1,03$ В, занесите в таблицу 8. Выход из режима измерений осуществляется нажатием кнопки «Отм».

Проведите расчет значения ЭДС гальванического элемента, исходя из уравнения Нернста для стандартных условий:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ — электродный потенциал системы Me^{n+}/Me ; φ^0 — стандартный электродный потенциал системы Me^{n+}/Me ; n — количество электронов, участвующих в процессе; C — молярная концентрация ионов металла.

Напряжение гальванического элемента E_n рассчитывается как разность потенциалов электродов, рассчитанных по уравнению Нернста:

$$E_n = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}},$$

где $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ — электродный потенциал медного электрода; $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ — электродный потенциал цинкового электрода.

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = +0,281 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 1,00 = -0,76 \text{ В};$$

$$E_n = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0,281 - (-0,76) = 1,041 \text{ В}.$$

Результат занесите в таблицу 8.

Определите относительную ошибку опыта:

$$\Delta = \frac{E_{\text{н}} - E_{\text{x}}}{E_{\text{н}}} \cdot 100\%.$$

ЭДС гальванического элемента связана с энергией Гиббса (ΔG) соотношением

$$nFE^0 = -\Delta G^0, \quad (1.63)$$

где n — число электронов, принимающих участие в данной электродной реакции; F — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл.

Рассчитайте ΔG , пользуясь опытным значением ЭДС (E_{x}).

Опыт 2. Определение потенциалов отдельных электродов

Для того чтобы измерить потенциал каждого электрода (медного, или цинкового, или любого другого), необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из измеряемого электрода, например цинкового и электрода сравнения (вспомогательного) с точно известным значением потенциала.

В качестве электрода сравнения возьмите каломельный электрод с известным потенциалом (при $T = 298$ К для насыщенного каломельного электрода $\phi_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 = 0,2438$ В) и подсоедините его к одной из клемм на задней стенке прибора «Эксперт-001». Каломельный электрод вставьте в одно из крайних отверстий держателя электродов. Измеряемый электрод (например, цинковый) вставьте в другое крайнее отверстие держателя электродов и подсоедините проводом к другой клемме прибора. Каломельный и цинковый электроды погрузите в раствор соответствующего электролита (в данном случае — сульфата цинка), налитого в стаканчик емкостью 50 мл.

После установления показания снимите отсчет (пусть он окажется равным 0,990 В). Результаты внесите в таблицу 9. Нажмите кнопку «Отм».

Т а б л и ц а 9

Потенциалы электродов (пример)

| Электрохимическая схема элемента | Опытная ЭДС элемента E_{x} , В | Потенциал каломельного электрода, В | Опытный потенциал измеряемого электрода, В | Потенциал исследуемого электрода по уравнению Нернста, В |
|---|---|-------------------------------------|--|--|
| $\text{Zn} \text{ZnSO}_4 \text{KCl}_{\text{нас}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ | 0,990 | 0,2415 | −0,740 | −0,76 |
| $\text{Cu} \text{CuSO}_4 \text{KCl}_{\text{нас}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ | 0,040 | 0,2415 | 0,2815 | +0,281 |

Уберите цинковый электрод и стаканчик с электролитом. Ополосните дистиллированной водой каломельный электрод.

Вставьте в гнездо держателя электродов другой исследуемый электрод (например, медный). Подсоедините его к гнезду «Изм» на задней стенке прибора проводом. Приготовьте стаканчик емкостью 50 мл с раствором другого электролита (сульфата меди) и опустите в него исследуемый электрод и электрод сравнения — каломельный. Нажмите кнопку «Изм» и повторите замер ЭДС, как это сделали раньше. Полученную величину, например 0,040 В, внесите в таблицу 9.

Нажмите кнопку «Отм», отсоедините электроды, промойте их дистиллированной водой, следы влаги удалите фильтровальной бумагой. Каломельный электрод поместите в склянку с насыщенным раствором хлорида калия. Растворы электролитов слейте в соответствующие склянки. Выключите прибор кнопкой «Откл». Приведите в порядок рабочее место. Приступайте к расчетам и оформлению отчета.

Экспериментальное значение потенциала исследуемого электрода (цинкового или медного) рассчитайте из опытного значения ЭДС элемента и потенциала каломельного электрода. Так, опытный потенциал исследуемого электрода можно вычислить, зная, что ЭДС гальванического элемента $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{KCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$

$$E_x = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = 0,990 \text{ В.}$$

Отсюда

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cl}^-|\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - E_x = 0,2438 - 0,990 = -0,7462 \text{ В.}$$

Рассчитав аналогично опытный потенциал другого электрода (например, медного), внесите результаты в таблицу 9. Отчет должен включать: цель работы, основные понятия, результаты в виде таблиц, расчеты, обсуждения результатов (выводы).

1.3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая коррозия — это процесс разрушения металлов под действием электропроводной окружающей среды (электролита).

Поверхность любого реального металла или сплава* электрохимически гетерогенна (неоднородна), т. е. имеет

*Сплав — это система, содержащая основной металл и различные добавки для улучшения физико-химических свойств металла, а также примеси, сопутствующие получению сплава.

участки, различающиеся по величине электродного потенциала. Поэтому в большинстве практических случаев протекание коррозии характеризуется локализацией анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов на различных участках поверхности металла.

В зависимости от изменения энергетического состояния поверхности металла в процессе коррозии анодные и катодные участки могут меняться местами в пространстве и времени, распространяясь в глубь металла или по его поверхности. Таких участков на поверхности металла может быть много (до сотни на 1 см^2 поверхности металла — это микроэлектроды).

Микропары (анод-катод) начинают функционировать при контакте металла с влажной средой, что со временем приводит к разрушению металла. Причины их образования самые разнообразные: неоднородность металлической фазы, жидкой фазы и физических условий. Среди причин, вызывающих неоднородность поверхности металла, следует отметить неоднородность самого металла — химическую или физическую.

Химическая неоднородность обусловлена в основном составом сплава или примесями в металле. Например, наиболее распространенные в технике сплавы на основе железа — стали могут содержать такие компоненты, как углерод, карбид железа (Fe_3C), хром, никель и т. д., потенциалы которых могут быть выше потенциала железа. Такие компоненты сплава в процессе коррозии обычно являются катодами. Причем разность потенциалов ($\Delta\phi$) на поверхности металла в этом случае может достигать приблизительно 1 В.

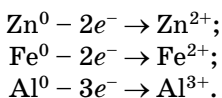
Физическая неоднородность поверхности металла определяется многими факторами, в том числе микрошероховатостью поверхности (разность потенциалов в этом случае составляет 0,01–0,02 В) и внутренними напряжениями в металле.

Физические условия протекания процесса коррозии, такие как скорость движения электролита, его состав, давление, температура и т. д., также могут изменить

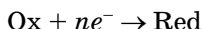
потенциалы на различных участках поверхности металла. Вклад $\Delta\phi$ в этом случае составляет примерно от 0,01 до 0,5 В.

В процессе работы микропар анод-катод протекают одновременно два электродных процесса.

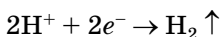
Анодный — процесс перехода ионов металла в раствор, электроны (e^-) при этом остаются на поверхности металла и могут свободно перемещаться, попадая на катодные участки. Например:



Катодный — потребление избыточных электронов атомами или молекулами окислителя:



(Ox — окислитель в окружающей среде; Red — восстановленная форма окислителя). Например:



в кислой среде или

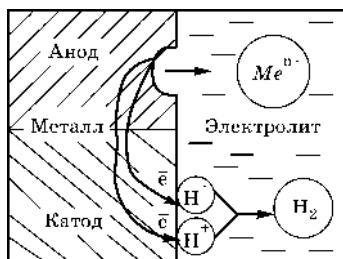
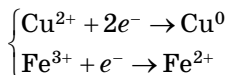


Рис. 14

Схема коррозионного процесса в кислой среде



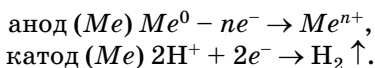
при наличии таких ионов в электролите.

Оба указанных процесса протекают сопряженно, и замедление одного из них приводит к торможению другого.

Материальный эффект процесса коррозии — разрушение металла — проявляется

на аноде. Схема процесса коррозии в кислой среде, где окислителем являются ионы водорода, показана на рисунке 14. Условное обозначение $(-) \text{Me} | \text{электролит}, \text{H}^+, \text{pH} < 7 | \text{Me}(+)$.

Электродные реакции:



Таким образом, суммарный процесс коррозии складывается из трех стадий, включающих:

- анодный процесс — окисление металла;
- перемещение зарядов в проводниках (в металле и электролите);
- катодный процесс — восстановление окислителя в электролите.

Возможность протекания электрохимического коррозионного процесса определяется условиями, аналогичными для работы гальванического элемента, т. е. ЭДС должна быть больше нуля ($E > 0$), при условии, что $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катода}}$. Следовательно, процесс коррозии возможен, если потенциал металла меньше потенциала окислителя: $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{Ок}}$.

Таким образом, процесс коррозии подобен процессу, протекающему в гальваническом элементе, с той лишь разницей, что возникающий в процессе коррозии ток идет на разрушение самого металла без совершения полезной электрической работы и этот процесс необратим. Поэтому скорость электрохимической коррозии определяется величиной коррозионного тока.

Термодинамика и кинетика коррозии. Причины коррозии — термодинамическая неустойчивость металлов, вследствие чего в природе они находятся в окисленном состоянии, за исключением некоторых благородных металлов: серебра, золота, платины, палладия и др.

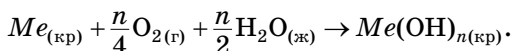
Задача металлургии — затрачивая определенную энергию, восстановить металлы из различных природных соединений (руд, минералов).

Коррозия — процесс, прямо противоположный металлургическим процессам, не нуждающийся в энергетических затратах.

Определить возможность протекания коррозии, как и любого химического процесса, можно по изменению энергии Гиббса. Самопроизвольно протекают лишь те процессы,

в результате которых происходит уменьшение энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Рассмотрим типичную реакцию окисления для металлов:



Стандартная энергия Гиббса (ΔG) для реакций превращения в гидроксиды магния, меди и золота составляет соответственно -598 , -120 и $+66$ кДж на моль вещества. Из этих данных следует, что магний более склонен к коррозии, чем медь; окисление золота в этих условиях невозможно.

Термодинамическая возможность электрохимической коррозии связана с ЭДС коррозионных элементов, суммарное действие которых представляет коррозионный процесс (1.63)

$$\Delta G = -EnF,$$

где $E = \varphi_K^p - \varphi_A^p$; φ_K^p , φ_A^p — равновесные потенциалы катода и анода.

Таким образом, чем больше ЭДС любого элемента (гальванического или коррозионного), тем больше возможность протекания его суммарной токообразующей реакции.

В соответствии с уравнением Нернста (1.53):

$$\varphi_K^p = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Ox};$$

$$\varphi_A^p = \varphi_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me}.$$

Величины стандартных электродных потенциалов ($\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$) позволяют приближенно судить о термодинамической нестабильности металлов: чем меньше потенциал металла, тем он активнее. Вместе с тем эти величины не являются показателями реальной устойчивости металла. Например, $\varphi_{Al}^0 < \varphi_{Fe}^0$ примерно на 1 В. Тем не менее изделия из алюминия устойчивы в нейтральных средах, в то время как скорость коррозии железа в этих условиях значительна. Это связано с тем, что коррозия алюминия со временем практически прекращается в результате образования на его поверхности защитной оксидной пленки.

Термодинамический расчет позволяет определить возможность или невозможность протекания коррозии. Однако он не дает реальных представлений о скорости коррозии, что имеет первостепенное практическое значение.

Коррозия — гетерогенный процесс, т. е. процесс, протекающий на границе раздела металл/электролит. Для оценки опасности коррозии важнейшее значение имеет скорость (кинетика) этого процесса. Реальная скорость коррозии определяется многими факторами:

- состоянием поверхности металла и особенностями его структуры;
- механическими напряжениями в металле;
- составом, температурой и скоростью движения коррозионной среды и др.

Поэтому нет абсолютных показателей коррозионной стойкости металла. Существуют лишь сравнительные данные, отвечающие конкретным условиям коррозии.

Так как коррозионный процесс имеет гетерогенный характер, его скорость определяется протеканием следующих основных стадий:

1) доставкой к поверхности металла коррозионно-активных частиц (ионов, молекул), осуществляемой диффузией* или конвекцией**. Диффузия обычно возрастает с ростом температуры;

2) взаимодействием частиц с металлом (реакция, протекающая тоже многостадийно). Скорость этой реакции возрастает с уменьшением энергии активации, с увеличением концентрации окислителя и температуры;

3) отводом продуктов коррозии от поверхности металла, осуществляемым, как и в первой стадии, диффузией или конвекцией.

* Диффузия — это самопроизвольный процесс перемещения частиц вещества (молекул, ионов). Она возникает обычно в результате разности концентраций вещества в растворе.

** Конвекция — перенос частиц вещества вместе с потоком движущейся жидкости. Движение жидкости возникает при этом или самопроизвольно в результате неодинаковой плотности раствора в отдельных его частях, или искусственно при перемешивании и циркуляции раствора.

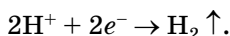
Следует отметить, что продукты коррозии во многих случаях играют решающую роль в торможении коррозионного процесса, в частности при образовании на поверхности металла соответствующих пленок, тормозящих проникновение коррозионно-активных частиц.

Катодные процессы коррозии. Наиболее распространенными окислителями в коррозионных процессах являются ионы водорода (H^+) в кислых растворах и молекулярный кислород, растворенный в электролите.

Коррозионный процесс, протекающий за счет восстановления водорода (на катоде) называется коррозией с водородной деполяризацией. Если металл окисляется за счет восстановления кислорода (O_2), то коррозия называется с кислородной деполяризацией.

Обе катодные реакции имеют равновесные потенциалы, зависящие от кислотности (pH).

Коррозия с водородной деполяризацией. Речь идет о процессах в растворах неокислительных кислот (HCl, HBr, H_2S , HI, H_3PO_4 , CH_3COOH , H_2CO_3 и т. д.) и в нейтральных растворах солей, т. е. при $pH \leq 7$. В этом случае на катоде протекает процесс



Водородная деполяризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла меньше водородного в данных условиях:

$$\varphi_{Me^{n+}/Me} < \varphi_{H^+/H_2}. \quad (1.64)$$

В нейтральном растворе ($pH \approx 7$) потенциал водородного электрода принимает значение

$$\varphi_{H^+/H_2} = -0,059pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}$$

при условии, что парциальное давление водорода равно 1 атм.

Таким образом, в нейтральной среде ионы H^+ могут окислить те металлы, потенциал которых меньше $-0,41$ В. Это металлы, стоящие в ряду напряжений от начала ряда примерно по железо.

Т а б л и ц а 10

**Потенциал водородного электрода
при различных рН среды и p_{H_2} ($t = 25^\circ\text{C}$)**

| p_{H_2} , атм | $\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ (В) при рН среды | | |
|------------------------|---|--------|--------|
| | 0 | 7 | 14 |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | +0,186 | -0,228 | -0,641 |
| 1 | 0 | -0,414 | -0,828 |

Коррозия металлов с водородной деполяризацией реально протекает в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление H_2 в которой

$$p_{\text{H}_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм.}$$

Следовательно, при определении термодинамической возможности коррозии потенциал водородного электрода следует рассчитывать, учитывая реальное p_{H_2} в воздухе (табл. 10).

Из уточненных данных следует, что ионы H^+ могут окислить металлы, стоящие в ряду напряжений от начала ряда по никель.

Процесс разряда (восстановления) ионов H^+ на катоде упрощенно можно представить в виде следующих стадий:

- 1) диффузия и миграция ионов H^+ к катоду;
- 2) разряд ионов H^+ : $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}$;
- 3) рекомбинация атомов водорода в молекулы $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$;
- 4) образование и отрыв пузырьков H_2 от поверхности катода (выделение H_2).

Каждая из этих стадий может протекать замедленно и тормозить в целом катодный процесс водородной деполяризации.

Замедленность катодной реакции выделения H_2 называют водородным перенапряжением (поляризацией). Перенапряжение характеризует трудность протекания катодной реакции. Обозначают перенапряжение греческой буквой η (эта) и определяют по уравнению Тафеля:

$$\eta = \Delta\phi = \pm b \lg i / i_0,$$

где $b \lg i / i_0$ — константы для данного металла и среды.

Наименьшее η наблюдается в кислых растворах на платине (Pt) и палладии (Pd), максимальное — на свинце (Pb), ртути (Hg) и кадмии (Cd). То есть металлы типа Pb и Cd могут значительно замедлить реакцию выделения водорода, следовательно, при включении добавок этих металлов в сплав скорость коррозии металла может уменьшиться.

Таким образом, протекание реакции водородной деполаризации существенно зависит от природы корродирующего металла, в частности при коррозии сплавов, когда катодная реакция локализуется на участках, на которых водород выделяется с большим перенапряжением.

Протекание реакции водородной деполаризации практически не имеет диффузионных ограничений, поэтому перемешивание электролита не ускоряет этот процесс.

Увеличение температуры снижает η примерно на 2 мВ при росте ее примерно на 1 °С.

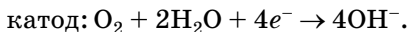
Коррозия с кислородной деполаризацией. Катодная реакция кислородной деполаризации характерна для коррозии металлов в нейтральных средах. Коррозия с кислородной деполаризацией — наиболее распространенный процесс, в том числе при разрушении металлов в естественных, например атмосферных, условиях.

Кислородная деполаризация термодинамически возможна в тех случаях, когда равновесный потенциал металла меньше кислородного в данных условиях:

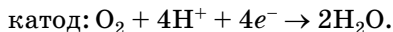
$$\Phi_{Me^{n+}/Me} < \Phi_{O_2/OH^-}.$$

Равновесный потенциал кислородной деполаризации, как и водородной, зависит от кислотности среды (см. (1.59)).

Для нейтральных и слабощелочных сред реакция кислородной деполаризации может быть представлена:



Для кислых растворов:



Коррозия металлов с кислородной деполаризацией в большинстве практических случаев протекает в нейтраль-

ных электролитах ($pH = 7$), соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой

$$p_{O_2} = 0,21 \text{ атм.}$$

В этом случае потенциал кислородного электрода в соответствии с уравнением (1.59) составит

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \lg(0,21) - 0,59 \cdot 7 = 0,81 \text{ (В)}.$$

Судя по потенциалу (0,81 В), кислород в нейтральной среде может окислить металлы, стоящие в ряду напряжений по серебро; а в кислой среде, например при $pH = 1$ ($\varphi_{O_2/OH^-} \approx 1,17$), кислород может окислить все металлы, стоящие до платины.

В таблице 11 приведены значения потенциала кислородного электрода с учетом реального давления кислорода в воздухе при 25°C и различных значениях pH среды.

Главной особенностью реакций кислородной деполяризации является то, что ввиду малой растворимости кислорода в воде ($\approx 0,008$ г/л) при протекании этой реакции возникают диффузионные ограничения. Поэтому во многих реальных случаях скорость коррозии ограничивается скоростью подачи молекул кислорода к поверхности корродирующего металла.

С кислородной деполяризацией протекают следующие виды электрохимической коррозии: атмосферная; в воде (морской, пресной); в нейтральных растворах солей, в аэрированных растворах слабых органических кислот; грунтовая (в почве) и др.

Ранее показана термодинамическая вероятность коррозии металла с водородной и кислородной деполяризацией;

Таблица 11

Потенциал кислородного электрода при различных pH среды и p_{O_2} ($t = 25^\circ\text{C}$)

| p_{O_2} , атм | φ_{O_2} (В) при pH среды | | |
|-----------------|------------------------------------|-------|-------|
| | 0 | 7 | 14 |
| 0,21 | 1,22 | +0,81 | +0,38 |
| 1 | 1,23 | +0,82 | +0,40 |

значения потенциалов водородного ($\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$) и кислородного ($\Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$) электродов сравнивались со стандартным (равновесным, определенным при $C_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л) значением потенциалов металлов.

В большинстве коррозионных сред электролитом являются природные или технические воды (производственные, бытовые и т. п.), в которых концентрации ионов металла значительно ниже 1 моль/л.

В реальных условиях металл корродирует с водородной или кислородной деполяризацией, в процесс обмена включаются частицы окислителя. При этом анодный процесс обеспечивается в основном ионами металла, а катодный — частицами окислителя. Установившийся при этом неизменяющийся потенциал называют **необратимым**, или **стационарным**.

Стационарные электродные потенциалы определяют только опытным путем. На их величину оказывают влияние различные факторы: состояние поверхности металла, механическое напряжение, природа раствора и продуктов коррозии, изменение температуры и т. д. Это значит, что реальный коррозионный процесс характеризуется величиной стационарных (необратимых) значений потенциа-

Т а б л и ц а 12

Потенциалы металлов, определенные при $C_{\text{Me}^{n+}} = 10^{-6}$ моль/л

| Электродная реакция | $\Phi_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 (C_{\text{Me}^{n+}} = 1)$ | $\Phi_{\text{Me}^+/\text{Me}} (C_{\text{Me}^{n+}} = 10^{-6})$ |
|---|---|---|
| $\text{Al}^0 - 3e^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$ | -1,66 | -1,78 |
| $\text{Zn}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ | -0,76 | -0,94 |
| $\text{Fe}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ | -0,44 | -0,62 |
| $\text{Pb}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ | -0,13 | -0,30 |
| $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0,00 | -0,41 (pH = 7; $p_{\text{H}_2} = 1$ атм) |
| $\text{Cu}^0 - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ | +0,34 | +0,16 |
| $\text{Ag}^0 - 1e^- \rightarrow \text{Ag}^+$ | +0,8 | +0,446 |
| $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ | 1,23 | +0,82 (pH = 7; $p_{\text{O}_2} = 1$ атм) |

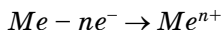
ла, при котором одновременно и сопряженно протекают анодная (окисление металла) и катодная (восстановление окислителя) реакции.

В случае если нет возможности определить стационарный потенциал опытным путем, то для ориентировочной оценки коррозионного поведения металла его потенциал рассчитывают по уравнению Нернста (1.53), принимая $C_{Me^{n+}} = 10^{-6}$ моль/л.

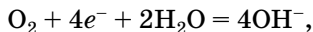
Потенциалы некоторых металлов, определенных при $C_{Me^{n+}} = 10^{-6}$ моль/л, представлены в таблице 12.

Сравнивая значения потенциалов, стандартного и рассчитанного при $C_{Me^{n+}} = 10^{-6}$ моль/л, можно увидеть, что в условиях, приближенных к реальным, склонность металлов к коррозии возрастает.

Вторичные процессы и продукты коррозии. Пассивность металлов. Анодная реакция ионизации металла



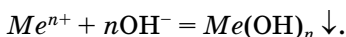
и катодная реакция ассимиляции (потребления) электронов окислителем, например реакция кислородной деполаризации



являются первичными процессами электрохимической коррозии, а их продукты Me^{n+} и OH^- — первичными продуктами коррозии.

В процессе коррозии наряду с первичными процессами возможно протекание вторичных процессов: взаимодействие первичных продуктов друг с другом, с электролитом и растворенными в нем газами с образованием вторичных продуктов коррозии.

Состав и свойства вторичных продуктов зависят от природы металла и характера коррозионной среды. Большое влияние на их образование оказывают потенциал, устанавливающийся на границе металл — среда, и кислотность (рН) окружающей среды. Так, ионы многих металлов (Al, Fe, Mg, Ni, ...) при определенных значениях рН среды образуют труднорастворимые гидроксиды:



Пленки вторичных труднорастворимых продуктов коррозии обладают некоторыми защитными свойствами и часто придают металлу повышенную коррозионную стойкость, изолируя металл от электролита (Al и Zn в нейтральных растворах, Pb в H_2SO_4 , Fe и Mg в растворах HF и т. д.).

Значительное защитное действие оказывают пленки оксидов и гидроксидов, имеющие высокое удельное сопротивление (например, Al_2O_3).

Пассивность — это состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодной реакции растворения металла в определенной области потенциалов.

Металл, находящийся в пассивном состоянии, практически не корродирует, и это состояние может сохраняться продолжительное время. Например, для хрома в пассивном состоянии скорость растворения снижается на 5–6 порядков (почти в миллион раз).

Пассивное состояние обычно наступает при контакте металлов с сильными окислителями, например ионами CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; MnO_4^- и др. Однако для некоторых металлов, например титана, окислителем может быть и вода.

Склонны к переходу в пассивное состояние такие металлы, как железо (Fe), хром (Cr), никель (Ni), титан (Ti), алюминий (Al), молибден (Mo), бериллий (Be), магний (Mg) и др.

Переход металла в пассивное состояние связан с образованием на его поверхности защитных гидратированных оксидных пленок. Устойчивость таких пленок определяется величиной pH раствора. Например, на поверхности алюминия в нейтральных растворах формируется плотная эластичная защитная пленка $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Такая же пленка (Cr_2O_3) формируется в этих условиях на поверхности хрома. Железо пассивируется в щелочных растворах (pH = 12–13) с образованием пленки переменного состава, состоящей в основном из FeO и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Вызвать образование таких пленок могут вода и окислители, однако переход металла в пассивное состояние не

зависит от природы окислителя (ОХ). Переход металла в пассивное состояние определяется только величиной потенциала, а поведение металла в пассивном состоянии определяется свойствами пассивирующих пленок: эластичностью, толщиной, количеством и размерами пор. Устойчивость пассивного состояния металла определяется устойчивостью пленки в данных условиях.

Лабораторная работа № 7

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель: экспериментально изучить коррозионные процессы, протекающие в нейтральных и кислых средах; измерить стационарные электродные потенциалы в различных средах и определить деполяризатор в данной среде; исследовать влияние гетерогенности поверхности и различных составляющих сплава на его коррозию.

Реактивы: растворы (г/л): H_2SO_4 — 0,5, NaCl — 0,5; индикаторный раствор (г/л): $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — 10; NaCl — 20; желатин — 10; фенолфталеин — 1 мл/л.

Приборы и оборудование: высокоомный вольтметр; четыре химических стакана емкостью 150–200 мл; крышка к стакану из оргстекла или гетинакса с отверстиями для закрепления электрода сравнения и исследуемых электродов; хлорсеребряный электрод сравнения; электроды из углеродистой стали, меди, латуни, цинка, луженой жести, никеля и алюминия; 8–10 листов фильтровальной бумаги; наждачная бумага средней крупности; универсальная индикаторная бумага.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ

Опыт 1. Измерение стационарных электродных потенциалов металлов в водных растворах

Налить в стакан на 2/3 объема раствор, содержащий 0,5 г/л хлорида натрия в водопроводной воде, измерить индикаторной бумагой и записать значение его рН. Зачистить, промыть и поместить в стакан (через отверстия в специальной крышке) хлорсеребряный электрод сравнения (ЭС) и четыре исследуемых электрода, указанных в варианте задания:

- а) стали, цинка, меди и никеля;
- б) стали, алюминия, цинка и олова;
- в) стали, латуни, цинка и алюминия.

Таблица 13

Потенциалы электродов относительно хлорсеребряного ЭС

| Исследуемые электроды | Стационарные электродные потенциалы φ , В, относительно хлорсеребряного ЭС в растворах | | | Окислитель-деполяризатор |
|-----------------------|--|---------------------------------|--|--------------------------|
| | 0,5 г/л NaCl (pH = ...) | 0,5 г/л NaCl (pH \approx 5,5) | 0,1 н. H ₂ SO ₄ (pH = ...) | |
| | | | | |

Закрепить исследуемые электроды и ЭС в крышке (электроды не должны касаться друг друга), а затем через 5–10 мин измерить стационарные электродные потенциалы φ_0 каждого электрода относительно хлорсеребряного ЭС. Записать результаты измерений в таблицу 13.

Те же измерения произвести в подкисленном до pH = 5–5,5 ед. растворе 0,5 г/л хлорида натрия в водопроводной воде и в 0,1 н. растворе серной кислоты.

Равновесный электродный потенциал хлорсеребряного ЭС (рис. 15) равен +0,22 В относительно н.в.э. (нормальный водородный электрод), что необходимо учесть при переводе измеряемых потенциалов металлов и сплавов в водородную шкалу.

Исходя из значений стационарных электродных потенциалов укажите для каждого из металлических электродов окислитель-деполяризатор в исследуемых растворах. Оценку деполяризатора проведите на основании расчета φ_{2H^+ / H_2} и φ_{O_2 / OH^-} по формулам (1.58), (1.60).

Ответьте на вопросы:

1. Какие из исследуемых металлов и сплавов будут ускорять коррозию стали при контакте с ней? Ответ поясните.
2. Для какого из исследуемых металлов максимальна движущая сила коррозионных процессов?
3. Чем отличаются стационарные электродные потенциалы от стандартных?

Опыт 2. Опытное обнаружение микрогальванических элементов на поверхности металлов

Две металлические пластинки (железную и алюминиевую) тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте водопроводной водой и высушите фильтровальной бумагой. На поверхность железной пластинки нанесите в различных местах пипеткой несколько капель 3%-ного раствора хлорида натрия (рис. 16). На мгновение прикасаясь к поверхности пластинки в местах нанесения капель угольными наконечниками, которые соединены с гальванометром, можно обнаружить наличие электрического тока.

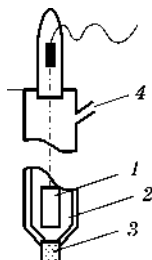


Рис. 15
Схема строения
хлорсеребряного ЭС:

1 — серебро, покрытое слоем AgCl; 2 — насыщенный раствор KCl; 3 — отверстие, закрытое пористым асбестом (диафрагма); 4 — отверстие для заливки раствора KCl.

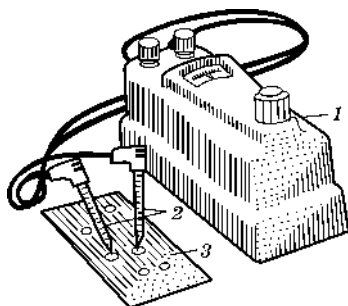


Рис. 16
Установка для эксперимен-
тального обнаружения
микрогальванических элемен-
тов на поверхности металла:

1 — гальванометр; 2 — угольные наконечники; 3 — металлическая пластинка.

Опыт повторите с алюминиевой пластинкой.

Ответьте на вопросы:

1. Почему возникает электрический ток?
2. Чем объясняется наличие на поверхности металла участков с различными значениями потенциалов?

Промойте пластинки под краном и протрите фильтровальной бумагой.

Опыт 3. Роль гальванических микроэлементов

Пластинку обычной железоуглеродистой стали тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте водопроводной водой и высушите фильтровальной бумагой.

Полоску фильтровальной бумаги, смоченную в индикаторном растворе, плотно наложите на стальную пластинку, накройте листом бумаги и придавите грузом (книгой).

Через несколько минут бумагу снимите и по появившимся цветным точкам сделайте вывод о работе гальванических микроэлементов.

Составьте схему коррозии стальной пластинки. Укажите анодные и катодные участки и опишите электрохимические процессы, протекающие на них.

Состав индикаторного раствора: $K_3[Fe(CN)_6]$ — 10 г/л; NaCl — 20 г/л; желатин — 10 г/л; фенолфталеин — 1 мл/л.

В местах анодных участков ионы Fe^{2+} , соединяясь с красной кровяной солью, дают турбулему синь, а на катодных участках, вследствие щелочной реакции и присутствия фенолфталеина,

происходит розовое окрашивание. Хлорид натрия повышает электропроводность среды и ускоряет получение результатов, а желатин не дает растекаться полученным окраскам. Хлорид натрия может быть заменен другим электролитом.

Опыт повторите с пластинкой из алюминиевого сплава, взяв в качестве индикаторного раствора ализариновый краситель, окрашивающийся в красный цвет на анодных местах и в фиолетовый цвет — на катодных.

Опыт 4. Избирательная коррозия латуни

Латунь с содержанием до 39% Zn и 61% Cu представляет собой однофазную систему — твердый раствор. Пленка на поверхности латуни устойчива в нейтральных средах, в кислотах растворяется. Сероводород и уголекислота препятствуют образованию прочной пленки.

Латунь может корродировать избирательно в отношении как Zn, так и Cu.

Получите у лаборанта два образца латуни, тщательно зачистите их наждачной бумагой и промойте водопроводной водой. В одну пробирку налейте 5 мл горячей воды и 7–10 капель серной кислоты, во вторую — раствор аммиака.

В каждую пробирку бросьте по кусочку латуни. Первую пробирку нагревайте на газовой горелке или водяной бане в течение 7–19 мин, а раствор во второй пробирке насыщайте кислородом, пропуская его из газометра или нагнетая воздух резиновой грушей. Как доказать, что в первой пробирке корродирует цинк, а во второй — медь? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

1.4.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

В основе физико-химического анализа лежит изучение зависимости плотности, вязкости, электропроводности и других свойств системы от ее состава или от других термодинамических параметров (температуры и давления). Найденные из опыта зависимости изображаются в виде диаграмм фазового равновесия или диаграмм состояния «состав — свойство». Важной особенностью этих диаграмм является то, что на них каждая точка в координатной сетке, называемая фигуративной точкой, имеет физический смысл и отображает определенное состояние системы.

Термический анализ — один из методов физико-химического анализа, базируется на наблюдении скорости охлаждения расплавленных чистых веществ и смесей различного состава. Изломы и плато (площадки) на кривых охлаждения свидетельствуют об изменении числа фаз в системе.

Введем основные понятия фазового равновесия.

Фаза — это однородная часть системы, обладающая во всех точках одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами и отделенная от других фаз поверхностью раздела. Существуют три типа фаз: твердая, жидкая и газообразная. Система, содержащая одну фазу, называется **гомогенной**, а более одной — **гетерогенной**.

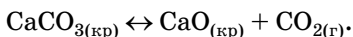
Равновесия в гетерогенной системе называются **фазовыми**.

Составной частью системы является число частиц (веществ), которые образуют данную систему и которые могут устойчиво существовать вне ее. Так, в водном растворе хлорида калия присутствуют молекулы KCl , H_2O , а также ионы K^+ , Cl^- , H^+ и OH^- . Тем не менее в данную систему входят только две составные части — вода и хлорид калия, так как ионы K^+ , Cl^- и другие не могут существовать вне системы в отдельности.

Независимыми компонентами (для краткости — компонентами) называют наименьшее число составных частей, необходимое и достаточное для образования всех фаз равновесной системы.

Если между составными частями нет химического взаимодействия, то число компонентов равно числу составных частей.

Химическое взаимодействие приводит к уменьшению числа компонентов по сравнению с числом составных частей. Например, в системе, состоящей из $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$, $\text{CaO}_{(\text{кр})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$, три составные части, но число компонентов равно двум, так как в системе возможна реакция



В системе, состоящей из произвольного количества $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{кр})}$, $\text{NH}_{3(\text{г})}$ и $\text{HCl}_{(\text{г})}$, устанавливается равновесие



так что число компонентов также равно двум, а составных частей три. Если та же система получена путем термического разложения соли NH_4Cl , то кроме данного уравнения налагается дополнительное условие, а именно равенство концентраций NH_3 и HCl в газовой среде, и число компонентов становится равным одному.

Вариантность (число степеней свободы) — это число независимых термодинамических параметров (давление, температура и концентрация компонентов), которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались неизменными.

Условия равновесия замкнутой системы описываются **правилом фаз Гиббса** (являющимся одним из следствий Второго начала термодинамики), учитывающим связь между числом степеней свободы, числом компонентов и фаз:

$$f = K - \Phi + n, \quad (1.65)$$

где f — число степеней свободы (параметров, которые можно изменить, не изменяя при этом числа фаз); K — число компонентов; n — число параметров, влияющих на равновесие в системе (давление, температура, электрическое или магнитное поле, дисперсность и т. п.); Φ — число фаз в системе.

Если на равновесие в системе влияет только давление и температура ($n = 2$), то уравнение (1.65) имеет вид

$$f = K - \Phi + 2. \quad (1.66)$$

Для конденсированных систем (состоящих из жидкой и твердой фаз) правило фаз часто можно выразить следующим уравнением:

$$f = K - \Phi + 1, \quad (1.67)$$

так как давление в этом случае практически не влияет на фазовое равновесие (либо рассматривается равновесие при $P = \text{const}$).

Графическим изображением зависимости свойств гетерогенной системы от состава являются диаграммы состояния, по которым можно определить:

- а) число фаз, находящихся в равновесии;
- б) температуры фазовых переходов.

1.4.1. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С ПРОСТОЙ ЭВТЕКТИКОЙ

Одним из основных и простых типов диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем является **диаграмма состояния с простой (двойной) эвтектикой**, приведенная на рисунке 17.

Такую диаграмму дают компоненты A и B , которые в твердом состоянии не образуют между собой химического соединения и не растворяются друг в друге. Кривые $t_A E$ и $t_B E$ — **кривые ликвидуса** — представляют собой зависимости температур начала кристаллизации смеси от ее состава. На этих линиях находятся в равновесии кристаллы вещества A и расплав (кривая $t_A E$) или кристаллы вещества B и расплав (кривая $t_B E$).

Кривые $t_A E$ и $t_B E$ пересекаются в **эвтектической точке E** , которая показывает температуру и состав расплава,

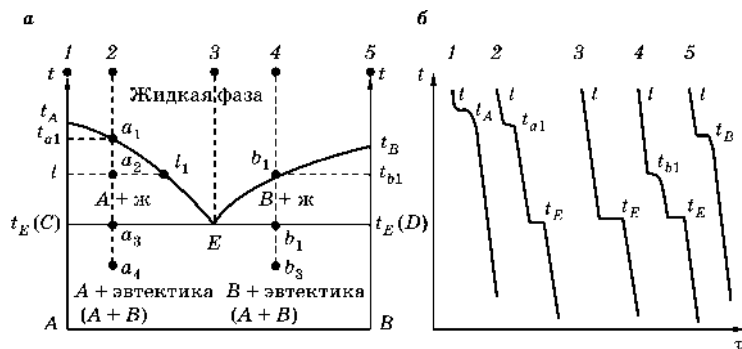


Рис. 17
Диаграмма состояния (а) и кривые охлаждения
отдельных компонентов и смесей (б)
двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

находящегося в равновесии одновременно с кристаллами веществ A и B . Расплав, соответствующий по составу точке E , называется **эвтектическим расплавом**, а t_E — **эвтектической температурой**. Смесь кристаллов веществ A и B , одновременно выпадающая при температуре t_E , называется **твердой эвтектикой**, это двухфазная система, состоящая из отдельных кристалликов компонентов.

Линия CD на диаграмме называется **линией солидуса**. Каждая ее точка показывает состав системы, состоящей из расплава состава точки E и двух твердых фаз — кристаллов A и B . Ниже линии солидуса жидкая фаза отсутствует вообще. Линиями ликвидуса $t_A E$ и $t_B E$ и солидуса CD диаграмма делится на четыре области. Область, лежащая выше линий ликвидуса, представляет собой однофазную систему — жидкий расплав. Остальные области на этой диаграмме двухфазны:

$t_A EC$ — расплав + кристаллы A ;

$t_B ED$ — расплав + кристаллы B ;

$ACDB$ — смесь кристаллов A и B (эвтектика).

Рассмотрим процессы, происходящие при охлаждении расплава, заданного фигуративной точкой 2. Ей соответствует двухвариантная система: $\Phi = 1$ (жидкая фаза) и $f = 2 + 1 - 1 = 2$, т. е. в определенных пределах можно изменять температуру и состав при постоянном числе фаз ($\Phi = 1$).

При понижении температуры до точки a_1 (точнее, чуть ниже нее) начинается образование кристаллов вещества A ; система становится одновариантной, т. е. в точке a_1 можно изменять только температуру, а состав расплава сам изменяется по линии $t_A E$ и наоборот. При дальнейшем охлаждении системы продолжается кристаллизация вещества A , а расплав обогащается компонентом B . В точке a_2 система продолжает оставаться двухфазной одновариантной.

Для выяснения вида фазового превращения важное значение имеет использование **конноды** — горизонтальной прямой, проведенной через конкретную фигуративную точку (при данной температуре) от линии ликвидуса до вертикали выпадающей твердой фазы. Концы конно-

ды, например l_1 , указывают точки составов двух равновесных фаз, т. е. в данном случае в точке a_2 находятся в равновесии расплав состава l_1 и кристаллы вещества A .

При дальнейшем охлаждении система достигает фигуративной точки a_3 , температура понижается до t_E . При этом состав расплава в точке E становится эвтектическим и начинает кристаллизоваться твердая эвтектика, т. е. оба компонента одновременно. Система при этом становится инвариантной (безвариантной), в равновесии находятся три фазы (кристаллы A , B и расплав состава E). Число степеней свободы в точке E равно нулю ($f = 2 + 1 - 3 = 0$). Это означает, что три данные фазы могут находиться в равновесии только при определенных условиях, т. е. когда температура равна эвтектической температуре t_E , а расплав имеет эвтектический состав (точка E). Ни температуру, ни состав расплава изменить нельзя, не изменив числа фаз.

Твердая эвтектика имеет мелкокристаллическое строение. Застывший расплав состава a_4 (при температуре ниже t_E) состоит из сравнительно крупных кристаллов A , которые выпадали в интервале температур $t_{a_1} t_E$, и мелкокристаллической твердой эвтектики (смесь мелких кристалликов A и E). Застывший расплав состава b_3 также состоит из более крупных кристаллов B , выпадающих в интервале температур $t_{b_1} t_E$, и мелкокристаллической эвтектики.

Рассмотрим, как процессы, происходящие при охлаждении системы, отражаются на характере кривых охлаждения (см. рис. 17б). **Кривая охлаждения** — это графическое изображение изменения температуры t в зависимости от времени τ при охлаждении системы, т. е. $t = f(\tau)$.

Фигуративная точка 1 представляет собой чистый компонент A . Охлаждение системы сопровождается понижением температуры (вертикальная линия 1, совпадающая с осью t на рисунке 17а и кривая 1 на рисунке 17б). При достижении температуры t_A начинается кристаллизация вещества A , при этом выделяется теплота кристаллизации, а температура остается некоторое время постоянной. После окончания кристаллизации происходят дальнейшее охлаждение системы и понижение температуры.

Горизонтальный участок на кривой охлаждения соответствует фазовому превращению и переходу системы из одновариантной в безвариантную; после окончания кристаллизации система вновь становится одновариантной.

Аналогично происходит кристаллизация расплава состава 5, который представляет собой чистый компонент *B*.

Фигуративная точка 2. Система состоит из компонентов *A* и *B*. Кривая охлаждения, соответствующая этой фигуративной точке, — вертикальная линия 2 на рисунке 17*a* и кривая 2 на рисунке 17*б*. Система в интервале температур $t > t_{a_1}$ двухвариантна. При температуре t_{a_1} начинается кристаллизация компонента *A*. Выделение теплоты кристаллизации замедляет падение температуры в системе (излом на кривой охлаждения, который соответствует переходу от двухвариантной системы к одновариантной). Участок $t_{a_1}t$ соответствует одновариантной системе. Между температурой и составом насыщенных растворов будет существовать связь, которая графически выражается линией t_AE (см. рис. 17*a*). Каждой температуре системы в этой области соответствует строго определенный состав расплава, и, наоборот, каждому составу соответствует только определенная температура. При достижении температуры t_E в системе начинает кристаллизоваться вещество *B* (горизонтальный участок на кривой 2, рисунок 17*б*), и система становится инвариантной. Кристаллы при этом будут того же состава, что и эвтектический расплав, поэтому кривая охлаждения на этом участке аналогична кривой охлаждения чистого вещества. На участке ниже t_E система вновь становится одновариантной.

Фигуративная точка 3 — кривая охлаждения, соответствующая этому составу, — изображена как линия 3 на рисунке 17. В интервале температур $t > t_E$ система двухвариантна. При достижении температуры t_E оба вещества кристаллизуются одновременно, и длительность эвтектической остановки, т. е. длина горизонтального участка на кривой охлаждения, будет максимальной.

Смесь, указанная точкой 4, ведет себя как смесь, соответствующая точке 2.

1.4.2. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ С ОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

На практике очень часто встречается другой тип диаграммы состояния (рис. 18) с полной растворимостью в жидкой фазе и с ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе (диаграммы эвтектоидного типа).

Растворимость компонентов друг в друге в твердом состоянии наблюдается при близости кристаллохимических параметров компонентов, образующих систему.

В процессе кристаллизации такие компоненты формируют общую кристаллическую решетку или твердый раствор, представляющий собой гомогенную систему. Различают два вида твердых растворов — замещения и внедрения. **Твердые растворы внедрения** образуются, когда при кристаллизации атомы или молекулы растворенного компонента занимают пустоты решетки растворителя между ее узлами. Если при кристаллизации атомы или ионы растворенного вещества располагаются в узлах решетки вместо атомов или ионов растворителя, то образуется **твердый раствор замещения**.

На данной диаграмме (рис. 18а) области, расположенной влево от линии $t_A C F$, соответствует твердый раствор



Рис. 18

Диаграмма состояния (а) и кривые охлаждения
отдельных компонентов и смесей (б) двухкомпонентной системы
с ограниченной растворимостью в твердой фазе

компонента B в компоненте A , обозначенный как $S_{B/A}$, а области, расположенной вправо от линии $t_B DG$, — раствор компонента A в компоненте B — $S_{A/B}$. Кривая $t_A CF$ определяет предельные концентрации компонента B , способного раствориться в компоненте A ; кривая $t_E DG$ относится к предельной растворимости вещества A в компоненте B . Эти кривые — кривые составов насыщенных твердых растворов.

При температуре эвтектики t_E твердые растворы обладают наибольшим содержанием растворенного компонента — это составы $S_{B/A}^E$ (в точке C), $S_{A/B}^E$ (в точке D). В данной системе компоненты не кристаллизуются в чистом виде. В области $FCDG$ сосуществуют твердые растворы, составы которых определяются для раствора $S_{B/A}$ по кривой FC , а для $S_{A/B}$ — по кривой DG .

В областях $t_A AFC$ и $t_B BGD$ кристаллизуются твердые растворы, соответственно, $S_{B/A}$ и $S_{A/B}$ (исключая точки t_A и t_B , где кристаллизуются чистые компоненты).

Рассмотрим пути кристаллизации расплавов.

Фигуративная точка 1 (см. рис. 18а). Система представляет собой смесь компонентов A и B (концентрация A преобладает). В интервале температур $t > t_{a_1}$ система двухвариантна. В точке a_1 (при температуре t_{a_1}) начинается образование кристаллов твердого раствора $S_{B/A}$, состав которого определяется с помощью конноды $a_1 a_{11}$. При этой температуре в равновесии находятся расплав, состав которого изменяется по линии $t_A E$ (точка a_1), и твердый раствор, состав которого определяется по кривой $t_A C$ (точка a_{11}). По мере понижения температуры чуть ниже t_{a_2} (соответствующей точке a_2) система полностью закристаллизуется и жидкая фаза исчезнет. Закристаллизовавшийся расплав представляет собой ненасыщенный твердый раствор.

Фигуративная точка 2. При температуре t_{b_1} начинается кристаллизация твердого раствора $S_{B/A}$, состав которого в этой точке определяется по кривой $t_A C$ (точка b_{11}), а состав расплава, находящегося в равновесии с этим твердым раствором, — по кривой $t_A E$ (точка b_1). При темпера-

туре t_{b_2} закончится кристаллизация твердого раствора (состав b_2 на кривой $t_A C$).

В дальнейшем с понижением температуры растворимость компонента B в компоненте A уменьшается, ненасыщенный раствор по мере охлаждения становится более насыщенным, и при температуре t_{b_3} система распадается на два насыщенных твердых раствора, состав которых определяется концами конноды, а далее изменяется по мере охлаждения системы по кривым CF и DG .

Фигуративная точка 3. В точке c_1 при температуре t_{c_1} начинается кристаллизация твердого раствора $S_{B/A}$, состав которого по мере понижения температуры изменяется по кривой $t_A C$, а состав жидкого расплава — по кривой $t_A E$. При температуре t_E в равновесии находятся расплав состава точки E и два насыщенных твердых раствора $S_{B/A}^E$ и $S_{A/B}^E$, составы которых соответствуют точкам C и D . Точку E в этой системе называют эвтектоидной, поскольку одновременно кристаллизуются не чистые компоненты, а два твердых раствора.

Ниже температуры t_E состав твердых растворов $S_{B/A}$ и $S_{A/B}$ по мере охлаждения изменяется по кривым CF и DG .

Лабораторная работа № 8

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ KNO_3-NaNO_3

Цель: освоить метод термического анализа; построить кривые охлаждения чистых веществ KNO_3 и $NaNO_3$ и их смесей; на основании кривых охлаждения построить диаграмму состояния системы KNO_3-NaNO_3 .

Реактивы: нитрат калия KNO_3 ; нитрат натрия $NaNO_3$.

Оборудование: термопара; милливольтметр; печь.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При изучении систем с высокими температурами плавления измерение температуры производится с помощью термопары и электроизмерительного прибора — милливольтметра или потенциометра.

Термопара — это термочувствительный элемент, который состоит из двух различных электропроводящих элементов —

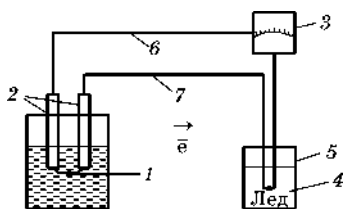


Рис. 19

Схема работы термопары:

1 — горячий спай; 2 — фарфоровые трубки; 3 — потенциометр; 4 — холодный спай; 5 — термостат; 6, 7 — электропроводящие элементы.

металлов или полупроводников (6, 7 на рисунке 19), спаянных друг с другом в точке 1 (горячий спай).

Для изготовления термопар часто используют различные сплавы: константан (40% Ni, 1–2% Mn, остальное — Cu), хромель (90% Ni, 10% Cr), алюмель (95% Ni, 2% Mn, 2% Al, 1% Si), копель (56% Cu, 44% Ni), платинородий (90% Pt, 10% Rh).

Проводящие элементы изолируют друг от друга кусочками фарфоровой или стеклянной трубки 2. Концы проводящих элементов выводят наружу, и холодный спай 4 погружают в тающий лед или в термостат 5. Работа термопары основана на свойстве разнородных материалов — металлов или полупроводников — образовывать в паре (спае) термоэлектродвижущую силу (термоЭДС), величина которой определяется разностью температур горячего и холодного контактов и природой материалов.

Если вдоль проводника существует градиент температур, то электроны на горячем конце приобретают более высокие энергии и скорости. В результате возникает поток электронов, движущихся от горячего конца к холодному. На холодном конце накапливается отрицательный заряд, а на горячем остается нескомпенсированный положительный.

Термопары используются в различных диапазонах температур (от 100 до 2000°C) и в сочетании с электроизмерительными приборами (милливольтметр, потенциометр) образуют **термоэлектрический термометр**.

Температура градуируется в условиях, близких к условиям опыта, т. е. при том же расположении аппаратуры, тепловой изоляции, тиглей и т. д. Градуировку термопары производят по точкам плавления чистых веществ. Для этого наряду с кривыми охлаждения сплавов различного состава следует получить также кривые охлаждения для чистых веществ с известными температурами плавления.

Если пределы изменения температуры невелики, то разность потенциалов прямо пропорциональна разности температур. Отложив на оси абсцисс истинные температуры плавления чистых веществ, а на оси ординат показания милливольтметра при их кристаллизации, получим зависимость, которая служит для

перевода показаний милливольтметра в значения температуры — калибровку.

В данной работе применяется автоматическая регистрация термоЭДС. С помощью потенциометра ЭДС термопары записывается на рулонную бумагу. Температура плавления смесей заданного состава определяется сравнением полученных зависимостей с температурами плавления чистых веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовьте семь пронумерованных тиглей. Тигли наполните смесями, составы которых указаны в таблице 14.

Эти смеси следует приготовить в ступке при тщательном перемешивании компонентов. Тигли надо плотно наполнить смесью солей. Нагрев солей и их смесей ведут в печи (шахтного типа). Тигель устанавливают в печь, которую закрывают крышкой, включают в электрическую сеть и расплавляют смесь, стараясь не перегреть (не допускать значительного превышения температуры плавления). После отключения печи вынимают тигель со сплавом с помощью тигельных щипцов и ставят его на асбестовое одеяло. Опускают в расплав «горячий спай» термопары таким образом, чтобы он находился почти у дна тигля и не касался его стенок. Закрепляют термопару в штативе. Автоматическая запись процесса охлаждения ведется на потенциометре (скорость движения бумаги — 200 мм/ч).

Обработка экспериментальных данных. Производят градуировку термопары по кривым охлаждения чистых компонентов. Площадки на этих кривых соответствуют температуре

Т а б л и ц а 14

Составы смесей для исследования

| Номер тигля | KNO_3 (вес. %) | NaNO_3 (вес. %) |
|-------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 | 100 | — |
| 2 | — | 100 |
| 3 | 50 | 50 |
| 4 | 25 | 75 |
| 5 | 75 | 25 |
| 6 | 5 | 95 |
| 7 | 95 | 9 |

Таблица 15

Экспериментальные данные о температурах кристаллизации

| Номер тиглей | Весовые проценты | Температура | |
|--------------|--|-----------------------|----------------------|
| | | начала кристаллизации | конца кристаллизации |
| 1 | 100% KNO_3 | | |
| 2 | 100% NaNO_3 | | |
| 3 | 50% KNO_3 + 50% NaNO_3 | | |
| 4 | 25% KNO_3 + 75% NaNO_3 | | |
| 5 | 75% KNO_3 + 25% NaNO_3 | | |
| 6 | 5% KNO_3 + 95% NaNO_3 | | |
| 7 | 95% KNO_3 + 5% NaNO_3 | | |

кристаллизации: для KNO_3 — 337°C , для NaNO_3 — 310°C . Температуру начала кристаллизации смесей определяют по первому излому на кривых охлаждения, температуру конца кристаллизации — по нижнему излому на кривых. Полученные данные вносят в таблицу 15.

По данным таблицы 15 на миллиметровой бумаге строят диаграмму плавкости системы KNO_3 – NaNO_3 . Для этого на оси абсцисс откладывают весовые проценты, а на оси ординат — температуры кристаллизации чистых веществ KNO_3 и NaNO_3 и их смесей. Полученные точки диаграммы соединяют.

Проводят полный анализ диаграммы. При этом необходимо определить смысл всех полей, линий и точек на диаграмме.

Контрольные вопросы

1. Какова цель термического анализа?
2. Приведите примеры гомогенной и гетерогенной систем.
3. Что называется фазой, независимыми компонентами?
4. Запишите уравнение, называемое правилом фаз Гиббса.
5. Охарактеризуйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в твердой фазе.
6. Охарактеризуйте диаграмму состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

1.5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассматривая влияние различных факторов на скорость реакций, необходимо учитывать, в каких системах (гомогенных или гетерогенных) протекает химическая реакция.

Гомогенными называются системы, однородные во всех точках по химическому составу и свойствам и не имеющие внутри системы поверхностей раздела (например, смеси газов или раствора).

Гетерогенными называются системы, которые состоят из двух или нескольких частей (фаз), различающихся по физическим и химическим свойствам, и отделены друг от друга поверхностями раздела (например, лед и вода, газ и твердое тело и др.).

Раздел химии, изучающий скорость химических процессов и влияние на них различных факторов, называется **химической кинетикой**.

Химические реакции, протекающие в гомогенной системе (газообразной или жидкой), называются **гомогенными**. Например, реакции между растворенными в воде веществами.

Гетерогенными химическими реакциями являются реакции, протекающие на поверхности раздела фаз (твердое тело/жидкость, газ/жидкость, газ/твердое тело и т. д.), например реакции горения топлива, коррозии металла.

1.5.1. СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОЙ И ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИЙ

Скоростью химической реакции называют изменение количества реагирующего вещества за единицу времени в единице реакционного пространства.

В случае гомогенной химической реакции, протекающей при постоянном объеме, скорость реакции может быть определена через изменение концентрации реагирующих веществ в процессе реакции.

Скоростью гомогенной химической реакции называется изменение концентрации какого-либо из реагирующих веществ за единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (1.68)$$

где v — скорость реакции, моль/(л·с); ΔC — изменение концентрации реагирующих веществ за период времени $\Delta \tau$, моль; $\Delta \tau$ — разница между начальным и конечным моментами времени, с.

Знак минус в формуле (1.68) ставится для вещества, вступающего в реакцию, знак плюс — для образующегося вещества.

Скоростью гетерогенной реакции называется изменение количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени:

$$v_{\text{гетер}} = \Delta n / \Delta \tau, \quad (1.69)$$

где $v_{\text{гетер}}$ — скорость гетерогенной реакции, моль/с; Δn — изменение количества вещества в реакции, моль; $\Delta \tau$ — время, с.

С повышением степени дисперсности твердого вещества резко увеличивается его суммарная поверхность. Чем выше степень дисперсности, тем выше скорость гетерогенной реакции.

Скорость гетерогенной реакции при постоянной степени дисперсности (раздробленности) твердого вещества прямо пропорциональна концентрации участвующих в реакции растворенных или газообразных веществ. Например, для реакции горения угля $C_{(т)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ имеем

$$v_{\text{гетер}} = k \cdot C_{O_2}, \quad (1.70)$$

где k — константа скорости гетерогенной реакции; N_{O_2} — концентрация участвующего в реакции газообразного кислорода.

В кинетических уравнениях типа (1.70) учитываются только концентрации веществ, находящихся в газовой фазе.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции: концентрации, температуры, давления, присутствия катализаторов, степени дисперсности (для гетерогенных реакций) и некоторых других условий.

1.5.2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Зависимость скорости как гомогенной, так и гетерогенной реакций от концентрации реагирующих веществ определяется **законом действующих масс**: скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для простых (одностадийных) реакций общего вида

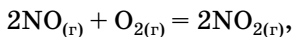


скорость реакции определяется уравнением

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (1.72)$$

где C_A и C_B — концентрация реагирующих веществ A и B , моль/л; a , b — стехиометрические коэффициенты реакции, причем $a + b \leq 3$; k — константа скорости химической реакции.

Закон действующих масс применим к разбавленным растворам неэлектролитов либо к разреженным газовым смесям, например:



тогда

$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}. \quad (1.73)$$

При концентрации реагирующих веществ A и B , равной 1 моль/л, скорость химической реакции равна константе скорости реакции:

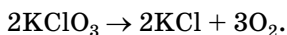
$$v = k. \quad (1.74)$$

Константа скорости реакции является величиной, постоянной при данной температуре реакции.

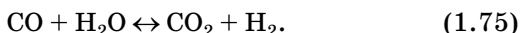
Константа скорости химической реакции k определяется природой реагирующих веществ и зависит от температуры, наличия катализатора, но не зависит от концентрации участвующих в реакции веществ.

1.5.3. ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, в процессе которых хотя бы одно из исходных веществ расходуется полностью, называются **необратимыми**. Например:



Многие реакции не доходят до конца, т. е. в системе остается некоторое количество исходных веществ. Такие реакции называются **кинетически обратимыми**. Например:



Реакцию, протекающую вправо, т. е. в сторону образования продуктов реакции, называют **прямой реакцией**; реакцию, протекающую влево, т. е. в сторону исходных веществ, — **обратной**.

Скорость прямой реакции для уравнения (1.75) вычисляется согласно соотношению

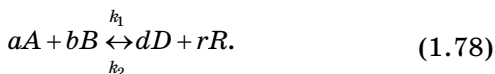
$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1.76)$$

Скорость обратной реакции определяется по уравнению

$$v_{\text{обр}} = k_2 \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}, \quad (1.77)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно; C_{CO} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ — концентрации исходных веществ; C_{CO_2} , C_{H_2} — концентрации продуктов реакции.

Если скорости прямой и обратной реакций равны ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$), то система находится в состоянии химического равновесия:



Химическое равновесие характеризуется константой равновесия, равной отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в момент равновесия. (Концентрации всех веществ берутся в степенях их стехиометрических коэффициентов.)

Для реакции общего вида (1.78) константа равновесия для сильно разбавленных растворов или разреженных газов определяется выражением

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (1.79)$$

где K_C — константа равновесия; C_A , C_B — концентрации исходных веществ в состоянии равновесия; C_D , C_R — равновесные концентрации продуктов реакции.

1.5.4. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химических реакций зависит от многих факторов: природы реагентов, концентрации реагирующих веществ, температуры, наличия катализаторов, состояния кристаллической решетки твердых реагентов и продуктов реакции, если они имеются в системе.

Зависимость скорости реакции от температуры подчиняется **правилу Вант — Гоффа**: при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза.

Математическое выражение правила Вант — Гоффа имеет вид

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (1.80)$$

где v_1 , v_2 — скорости реакции при температуре T_1 и T_2 соответственно; γ — температурный коэффициент скорости реакции; T_1 , T_2 — температуры реакций.

Температурный коэффициент скорости реакции γ показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на каждые 10°C .

Поскольку при концентрации 1 моль/л реагирующих веществ скорость реакции численно равна константе скорости реакции, т. е. $v = k$ (1.74), то

$$k_2 = k_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}. \quad (1.81)$$

Уравнения (1.80) и (1.81) приближенные. В химической кинетике часто используют **уравнение Аррениуса**:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (1.82)$$

или в линейном виде:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A, \quad (1.83)$$

где $\ln k$ — натуральный логарифм константы скорости реакции; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, К; E_a — энергия активации, Дж/моль; A — предэкспоненциальный множитель.

Энергия активации E_a — избыточная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступать в химическое взаимодействие.

Энергию активации E_a можно рассчитать, если известны константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 :

$$E = \frac{2,3RT_1T_2 \lg(k_2/k_1)}{T_2 - T_1}. \quad (1.84)$$

Предэкспоненциальный множитель A характеризует число соударений между активными молекулами, обладающими энергией активации E_a . Соударения между активными молекулами не всегда приводят к протеканию реакции. Взаимодействие между активными молекулами возможно только при их определенной ориентации.

Множитель A пропорционален отношению числа молекул, приводящих к химическому взаимодействию, к общему числу возможных ориентаций молекул. Обычно $A \ll 1$. Чем выше значения A , тем быстрее протекает реакция.

1.5.5. КИНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ

В химической кинетике реакции различают по следующим признакам:

1) числу частиц, участвующих в реакции (молекулярность и порядок реакции);

2) природе частиц, участвующих в элементарном акте реакции (реакции, в которых участвуют молекулы, относятся к группе молекулярных реакций; реакции с участием атомов или свободных радикалов — к группе цепных реакций; реакции с участием ионов — к группе ионных реакций);

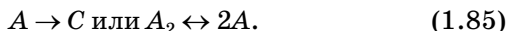
3) по числу фаз, участвующих в реакции, — гомогенные и гетерогенные;

4) по применимости катализаторов — каталитические, автокаталитические, некаталитические;

5) по степени сложности — обратимые и необратимые; изолированные и параллельные; последовательные (консекутивные) или многоступенчатые и сопряженные.

Молекулярность реакции определяется числом молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения. Различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции.

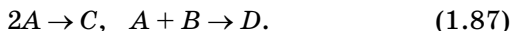
В **мономолекулярных реакциях** только один вид молекул претерпевает превращение:



Например,



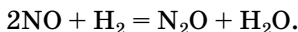
В **бимолекулярных реакциях** участвуют два различных вида молекул или две молекулы одного вида:



Например,



Тримолекулярные реакции встречаются редко, в них одновременно участвуют три молекулы одного или разных видов. Например,



Различают **порядок реакции** — частный (по данному веществу) и общий.

Порядок реакции по данному веществу равен показателю степени концентрации этого вещества в кинетическом уравнении реакции. Для гомогенных систем порядок реакции по данному веществу представляет собой стехиометрический коэффициент этого вещества в уравнении реакции.

Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней концентрации в кинетическом уравнении.

Для простых реакций порядок реакции всегда есть целое число (1, 2 или 3).

Согласно закону действующих масс, для реакции типа $aA + bB \leftrightarrow dD$

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (1.89)$$

где v — скорость реакции; C_A и C_B — концентрация реагентов A и B ; k — константа скорости; a и b — стехиометрические коэффициенты.

Общий порядок реакции определяется уравнением

$$n = n_A + n_B, \quad (1.90)$$

где n_A и n_B — порядок реакции по реагентам A и B , причем $n_A = a$, $n_B = b$ соответственно.

Для сложных реакций порядок реакции редко совпадает с суммой стехиометрических коэффициентов, он может быть нулевым или дробным.

Реакции дробного порядка характерны для сложных реакций, протекающих через промежуточные стадии, например цепные реакции.

Реакции нулевого порядка наблюдаются, например, в гетерогенных реакциях, где скорость поступления реагирующих веществ во много раз больше скорости химического взаимодействия, например в ферментативных реакциях.

К реакциям первого порядка относятся реакции общего вида $A_2 \rightarrow 2A$: изомеризации, термического разложения веществ, радиоактивного распада атомных ядер.

Для реакций типа $A_2 \rightarrow 2A$

$$v = \frac{dC_A}{dt} = kC_A, \quad (1.91)$$

где v — скорость реакции; C_A — концентрация реагента A в момент времени τ ; k — константа скорости реакции.

Для вещества, вступающего в реакцию:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = -kC_A, \quad (1.92)$$

отсюда

$$\frac{dC_A}{C_A} = -kd\tau. \quad (1.93)$$

Интегрируя выражение (1.93), получаем

$$\ln C_A = -k\tau + B. \quad (1.94)$$

Значение константы B определяют из начальных условий: в момент времени $\tau = 0$ начальная (исходная) концентрация вещества $C_A = C_0$ и $\ln C_0 = B$, отсюда

$$\ln C_A - \ln C_0 = -k\tau; \quad (1.95)$$

$$\ln \frac{C_A}{C_0} = -k\tau; \quad (1.96)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_A} = k\tau. \quad (1.97)$$

Окончательно получаем

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_A} \quad (1.98)$$

или

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_A}, \quad (1.99)$$

где C_0 — начальная концентрация исходного вещества A , моль/л; C_A — концентрация вещества A к моменту τ от начала реакции.

Поскольку

$$C_A = C_0 - C_x, \quad (1.100)$$

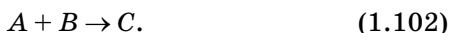
где C_x — концентрация прореагировавшего вещества A за промежуток времени Δt , с, то

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}, \quad (1.101)$$

где τ — время, в течение которого концентрация исходного вещества A (C_0) снизилась до величины ($C_0 - C_x$).

Иногда при большом избытке одного из реагирующих веществ его концентрация остается практически постоянной в течение реакции. В таком случае порядок реакции будет на единицу меньше, чем следовало бы ожидать по стехиометрическому уравнению. Примером может служить реакция инверсии сахара. Реакция бимолекулярна, но протекает как мономолекулярная реакция, так как концентрацию воды можно считать неизменной. Реакции подобного рода называются **псевдомономолекулярными**.

К реакциям второго порядка принадлежат большинство бимолекулярных реакций и некоторые трехмолекулярные реакции, например, омыление сложного эфира щелочью. Реакцию второго порядка можно представить уравнением общего вида:



Если исходные вещества взяты в равных концентрациях, т. е. $C_A = C_B$, то скорость реакции определяется уравнением

$$v = \frac{dC}{d\tau} = kC^2. \quad (1.103)$$

После интегрирования выражения (1.103) получаем

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right). \quad (1.104)$$

Так как $C = C_0 - C_x$ согласно (1.100), то, подставляя его в уравнение (1.104), л·с⁻¹·моль⁻¹, получаем

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{C_x}{C_0(C_0 - C_x)} \right). \quad (1.105)$$

*Лабораторная работа № 9***ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СКОРОСТИ ИНВЕРСИИ САХАРОЗЫ**

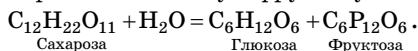
Цель: изучить поляриметрический метод и освоить методику определения средней константы скорости реакции.

Реактивы: 1,17 М раствор сахарозы; 2 н. раствор хлороводородной кислоты.

Приборы и оборудование: поляриметр П-161М.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Процесс инверсии сахара является гидролитическим расщеплением сахарозы на глюкозу и фруктозу:



Поскольку концентрация воды остается практически постоянной, реакция хотя и является бимолекулярной, но протекает как реакция первого порядка. Константа скорости реакции может быть рассчитана по уравнению (1.105):

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x},$$

где C_0 — концентрация сахара в исходном растворе, моль/л; C_x — концентрация сахара, прореагировавшего за время τ , моль/л; τ — время от начала реакции до момента измерения, с.

Скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала. Ионы водорода в растворе играют роль катализатора, причем скорость инверсии пропорциональна скорости ионов водорода в растворе.

Метод поляриметрии является оптическим методом анализа растворов. Оптические методы анализа основаны на изменении эффектов взаимодействия веществ с электромагнитными волнами оптического диапазона. К оптическому диапазону относят область электромагнитных волн с длиной волны λ от 100 до 100 000 нм.

Поляриметрический метод основан на определении оптического вращения. Оптическое вращение — это вращение плоскости поляризации света раствором оптически активного вещества при прохождении через него поляризованного света. Многие органические соединения содержат асимметричные атомы углерода, которые обуславливают оптическую активность. Например, сахар и продукты его инверсии (глюкоза и фруктоза) содержат асимметричные атомы углерода, т. е. являются оптически активными веществами. Поэтому если через раствор сахара

пропустить поляризованный свет (т. е. свет, в котором колебания происходят в определенной плоскости), то будет наблюдаться смещение плоскости колебаний. Сахароза и глюкоза вращают плоскость поляризации вправо, а фруктоза — влево. Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$ сахарозы составляет $+66,55^\circ$, глюкозы — $+52,5^\circ$, фруктозы — $-91,9^\circ$.

Если плоскость поляризации направлена по часовой стрелке, то вещество называют правовращающим и ставят знак плюс, если против часовой стрелки — вещество называют левовращающим и ставят знак минус.

Величину отклонения плоскости поляризации от начального положения называют **углом вращения** $[\alpha]$.

Для сравнительной оценки способности разных веществ вращать плоскость поляризации света вычисляют величину удельного вращения — константу оптически активного вещества. Удельное вращение — это угол поворота плоскости поляризации монохроматического света на пути длиной 1 дм в среде, содержащей оптически активное вещество, при условном приведении концентрации этого вещества к значению, равному 1 г/мл. Величина удельного вращения относится к оптически активному веществу только при данной концентрации и в определенном растворителе.

Обычно определение оптического вращения проводят при температуре 20°C и длине волны $\lambda = 589,3$ нм. Удельное вращение, измеренное в этих условиях, обозначают $[\alpha]_D^{20}$.

Величину удельного вращения $[\alpha]$ рассчитывают по формулам:

1) для растворенных веществ:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}, \quad (1.106)$$

где α — измеренный угол вращения, град; C — концентрация раствора, %; l — толщина слоя, дм;

2) для жидких веществ:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \rho}, \quad (1.107)$$

где α — измеренный угол вращения, град; l — толщина слоя, дм; ρ — плотность определяемой жидкости, г/мл.

Концентрацию оптически активного вещества находят по уравнению

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha] \cdot l}. \quad (1.108)$$

Удельное вращение имеет постоянное значение только в определенном интервале концентраций, поэтому использование уравнения (1.108) ограничено именно этим интервалом.

Определение угла вращения используется для расчета концентрации оптически активных веществ, а также для установления чистоты органических соединений. Приборы, с помощью которых измеряется угол вращения, называются **поляриметрами**.

Для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активных прозрачных однородных растворов и жидкостей в данной работе применяется поляриметр П-161М. Диапазон измерения угла вращения: от -20 до $+20^\circ$. Предел допускаемой основной погрешности прибора составляет $\pm 0,1^\circ$.

Конструкция поляриметра П-161М представлена на рисунке 20.

В портативном поляриметре П-161М применяется принцип уравнивания яркостей разделенного на две части поля зрения. Разделение поля зрения на две части осуществляется введением в оптическую систему прибора кварцевой пластинки, которая занимает половину поля зрения.

Уравнивание яркостей полей зрения происходит вблизи полного затемнения поля. Свет от матовой электрической лампы или дневной свет с помощью зеркала прибора направляется в узел поляризатора. Минув оранжевый светофильтр и поляризатор, одна половина пучка света проходит через кварцевую пластинку, защитное стекло и анализатор, а другая — только через защитное стекло и анализатор.

Уравнивание яркостей частей поля зрения происходит путем вращения анализатора. Если между анализатором и поляризатором ввести трубку с оптически активным раствором или жидкостью, то равенство яркостей частей поля зрения нарушается. Вид поля зрения прибора приведен на рисунке 21.

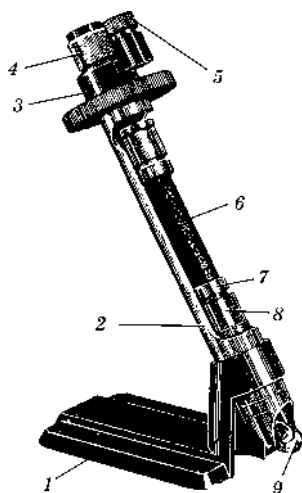


Рис. 20
Конструкция
поляриметра П-161М:

1 — кронштейн; 2 — соединительная трубка; 3 — головка анализатора; 4 — оправа окуляра; 5 — отсчетная лупа; 6 — трубка для растворов; 7 — втулка; 8 — раковина; 9 — зеркало.

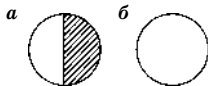


Рис. 21
Вид поля зрения после
ввода наполненной
раствором трубки:
а — при неуравновешенной яркости полей; б — при уравновешенной яркости полей.

Определение угла вращения α . В трубку 6 поляриметра (рис. 20) наливают раствор или жидкость оптически активного вещества. Трубку вставляют в кронштейн 1 поляриметра. Вращением кольца анализатора 3 уравнивают яркости полей зрения, после чего значение α' определяют по лимбу.

Величину α' до запятой (целое число) измеряют по верхней шкале (лимбу) относительно нуля нижней шкалы (нониуса) (рис. 22). Десятые доли величины α' определяют по совпадающим делениям верхней и нижней шкал (лимба и нониуса) относительно нуля нижней шкалы (нониуса).

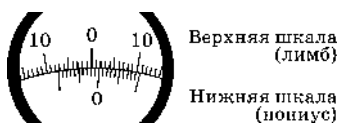


Рис. 22
Шкалы отсчетной лупы

На рисунке 22 значение α' соответствует величине $1,9^\circ$. При установлении величины угла вращения необходимо учитывать нулевой отсчет прибора α_0 :

$$\alpha = \alpha' - \alpha_0. \quad (1.109)$$

Знак нулевого отсчета прибора α_0 определяется показаниями α_0 при нахождении нулевого отсчета прибора. Из полученного среднего значения угла вращения плоскости поляризации нужно вычесть нулевой отсчет, обязательно учитывая знак нулевого отсчета.

Пример. При определении нулевого положения при пустой трубке для растворов прибор показывал $\alpha_0 = +0,3^\circ$, а после измерения угла вращения жидкости $\alpha' = +1,9^\circ$, т. е.

$$\alpha = +1,9^\circ - (+0,3^\circ) = +1,6^\circ.$$

Разность отсчетов между конечной и начальной установками равна углу вращения плоскости поляризации испытываемой жидкости.

Определение нулевого отсчета прибора. Нулевой отсчет следует определять без трубки для растворов или с трубкой, наполненной дистиллированной водой. Вращением оправы окуляра необходимо установить его на резкое изображение линии раздела поля зрения. После этого вращением кольца надо повернуть анализатор и добиться равенства яркостей частей поля зрения (в чувствительном положении).

При этом в поле зрения не должно происходить окрашивание одной части поля относительно другой и не должно быть резкого выделения стороны кварцевой пластинки. Если в поле зрения наблюдается окрашивание, то необходимо немного отжать покровные стекла трубки (если установка нуля происходит с трубкой), так как окрашивание поля зрения в данном слу-

чае получается вследствие возникновения натяжений в покровных стеклах трубки.

Резкое выделение стороны кварцевой пластинки может происходить от неправильной установки зеркала. Установку на равномерную яркость частей поля зрения повторяют пять раз. Каждый раз берут отсчеты по нониусу. Средняя величина из пяти отсчетов является нулевым отсчетом прибора α_0 .

Если нулевой штрих нониуса при установке на равенство яркостей частей полей зрения оказался относительно нулевого штриха лимба смещенным по часовой стрелке, то нулевому отсчету приписывается знак плюс, если против часовой стрелки — знак минус. Нулевой отсчет следует определять раздельно для дневного света, электрической лампочки и монохроматического света (натриевая лампа).

Определение угла вращения оптически активной жидкости. Оптически активные жидкости, которые подлежат исследованию, должны быть прозрачными, не иметь взвешенных частиц. Если в жидкости присутствуют несколько оптически активных веществ, то это необходимо учитывать при измерениях.

Для определения угла вращения плоскости поляризации трубку *б* (см. рис. 20) с испытываемым раствором или жидкостью помещают в соединительную трубку прибора, затем устанавливают окуляр на резкое изображение разделяющей линии поля зрения. Поворотом анализатора добиваются равенства яркостей частей поля зрения и измеряют угол вращения α .

Определение концентрации оптически активных веществ по углу вращения α . Угол вращения плоскости поляризации позволяет определять концентрацию веществ. Для большинства оптически активных веществ в определенном интервале концентраций удельное вращение мало зависит от концентрации и угол вращения пропорционален концентрации (см. (1.106)):

$$\alpha = \frac{[\alpha] \cdot l \cdot C}{100}, \quad (1.110)$$

где α — угол вращения плоскости поляризации, град; $[\alpha]$ — удельное вращение измеряемого оптически активного вещества при длине волны 589 нм и температуре 20°C, град·см⁻²·г⁻¹; l — длина трубки, дм; C — концентрация, в г на 100 мл раствора.

Зная угол вращения плоскости поляризации в градусах, можно определить концентрацию вещества в граммах на 100 мл раствора по уравнению (1.108):

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_{D}^{20} \cdot l}.$$

При температуре окружающего воздуха, отличной от комнатной, возможно увеличение погрешности измерения из-за зависимости удельного вращения оптически активного вещества от температуры. Тогда результат измерения приводят к температуре 20°C, вводя температурную поправку. Эта поправка неодинакова для различных веществ и может быть определена экспериментально или взята из справочной литературы.

По мере протекания инверсии сахара угол вращения плоскости поляризации уменьшается (падает до нуля), а затем становится отрицательным. Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся с течением времени отрицательное значение угла вращения α_∞ . Так как угол вращения пропорционален концентрации растворенных веществ, то, наблюдая за его изменением, можно определить скорость протекающей реакции и константу скорости.

Угол вращения в начальный момент обозначим через α_0 , угол вращения после окончания инверсии — α_∞ и угол вращения, наблюдаемый в данный момент времени, — α_τ .

Так как от начального до конечного момента времени угол вращения изменяется на величину $\alpha_0 - \alpha_\infty$ (обозначена дугой на рисунке 23), то эта величина пропорциональна начальной кон-

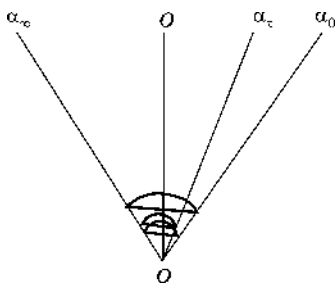


Рис. 23

Изменение угла вращения:

α_0 , α_τ и α_∞ — угол вращения соответственно в начальный момент времени (τ_0), в данный момент времени (τ) и после окончания процесса.

центрации сахара C_0 . Концентрация сахара в данный момент времени ($C_0 - C_x$) пропорциональна изменению угла вращения от данного момента времени α_τ до конца инверсии α_∞ , т. е. α_τ (угол отмечен двойной дугой на рисунке 23).

Заменив в уравнении (1.105) C_0 и $C_0 - C_x$ пропорциональными величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ и $\alpha_\tau - \alpha_\infty$, получим следующее выражение для константы скорости инверсии сахара:

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}. \quad (1.111)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В стеклянный стакан наливают 20 мл ($1,17 \pm 0,2$) М раствора сахара и приливают 20 мл 6 н. раствора хлороводородной кислоты, быстро перемешивают, заполняют трубку для растворов,

Таблица 16

Результаты поляриметрического анализа

| Время отбора пробы τ | Промежуток времени от начала реакции τ , мин | α_{τ} , ° | $\alpha_{\tau} - \alpha_0$, ° | Константы скорости инверсии сахара k и $k_{\text{ср}}$ |
|---------------------------|---|---------------------|--------------------------------|--|
| | | | | |

предварительно сполоснув ее дистиллированной водой, а затем дважды — исследуемым раствором. При заполнении трубки раствором необходимо следить, чтобы в трубке не было пузырьков воздуха. Наполненную трубку тщательно и быстро вытирают, помещают в поляриметр и, заметив время, измеряют угол вращения α' , не вынимая трубки из поляриметра, примерно через 10, 20, 30, 40, 50, 80, 90 мин после первого определения. Все измерения выполняются при комнатной температуре. При каждом измерении рекомендуется делать три отсчета, приближаясь к искомой величине попеременно справа и слева, и брать среднее значение угла.

Все определения следует производить по возможности быстро. Из полученных значений углов вращения для времени τ вычисляют поправку α_0 , полученные значения будут соответствовать α_{τ} для данного момента времени.

Результаты наблюдения сводят в таблице 16.

Константу скорости инверсии k рассчитывают по уравнению (1.111).

Контрольные вопросы

1. Чем характеризуется скорость химических реакций?
2. Что такое порядок реакции и молекулярность?
3. Приведите уравнение скорости реакции первого порядка.
4. Определите зависимость между концентрацией растворенных веществ и углом вращения плоскости поляризации в реакции инверсии тростникового сахара.
5. В чем заключается принцип поляриметрического метода измерения концентрации веществ?

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

2.1.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Коллоидная химия изучает поверхностные явления и дисперсные системы.

Существуют три типа фаз — твердая, жидкая и газообразная. Поверхность, разделяющая две фазы, называется **межфазной** (или **поверхностью раздела фаз**). Например, между жидкой и газообразной фазами существует поверхность раздела жидкость/газ.

На поверхности раздела фаз могут протекать различные физико-химические процессы, называемые поверхностными явлениями. К ним относятся растекание жидкости по твердой поверхности и возникновение капиллярного давления в силу адгезионных (межфазных) взаимодействий, адсорбция газообразных и растворенных веществ на межфазной поверхности, гетерогенные химические реакции, гетерогенный катализ и др.

Лабораторная работа № 10

СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ

Цель: познакомиться с методиками измерения краевого угла; измерить краевой угол.

Реактивы: олеат натрия или ОП-10; дистиллированная вода; парафин.

Приборы и оборудование: проектор; линза; столик с подъемным устройством; шприц с изогнутой иглой; кювета; стеклянная или медная пластинка.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В гетерогенных системах различают два типа межмолекулярного взаимодействия: внутрифазное и межфазное. Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют **когезией**.

Понятия адгезии, смачивания и растекания относятся к межфазным взаимодействиям.

Адгезия — взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями фаз разной природы (рис. 24).

Адгезия (прилипание) обеспечивается физическими или химическими межмолекулярными силами. **Смачивание и растекание** — это поверхностные явления на границе контакта трех фаз: жидкости, твердого тела и газа.

Явления адгезии и смачивания широко распространены в природе и технологических процессах: склеивание различных материалов, нанесение лаков, красок, нанесение битума на каменный материал, металлических покрытий, печатание, крашение тканей, изготовление различных материалов на основе связующих (стеклопластики, резина, бетон и т. д.).

Рассмотрим количественные характеристики когезионных и адгезионных процессов. Возьмем столбик жидкости (рис. 25).

Чтобы разорвать его и образовать две новые поверхности раздела, необходимо совершить работу $W_{\text{разр}}$, которая равна работе когезии $W_{\text{к}}$, но противоположна ей по знаку:

$$W_{\text{разр}} = -W_{\text{к}} = -\Delta G. \quad (2.1)$$

Изменение энергии Гиббса ΔG в этом процессе, отнесенное к единице площади поверхности s :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{s} &= \frac{G_{(2)}}{s} - \frac{G_{(1)}}{s} = \\ &= \sigma_{\text{жг}} + \sigma_{\text{жг}} - 0 = 2\sigma_{\text{жг}}, \end{aligned}$$

где $G_{(1)}$ и $G_{(2)}$ — поверхностная энергия Гиббса для начального и конечного состояний системы на рисунке 25; $\sigma_{\text{жг}}$ — поверхностное натяжение на границе жидкость/газ.

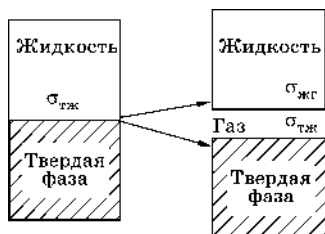


Рис. 24
Схема, иллюстрирующая понятие адгезии

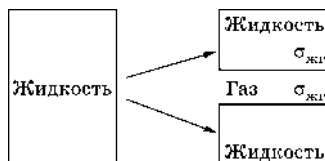


Рис. 25
Схема, иллюстрирующая понятие когезии

Следовательно, работа когезии

$$W_k = 2\sigma_{\text{ЖГ}}. \quad (2.2)$$

Работа, затрачиваемая на разрыв этого поверхностного слоя, будет равна работе адгезии с обратным знаком:

$$W_{\text{разр}} = -\Delta G = -W_a,$$

где ΔG — изменение энергии Гиббса в процессе разрушения адгезионного слоя (на единицу площади).

Для начального и конечного состояний системы на рисунке 24 поверхностная энергия Гиббса определяется из соотношения

$$G_{(1)} = \sigma_{\text{ТЖ}}; \quad G_{(2)} = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ТГ}};$$

индексы ТЖ, ЖГ, ТГ относятся к поверхностям раздела соответствующих фаз, тогда

$$\Delta G = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}},$$

следовательно,

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}} + \sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}. \quad (2.3)$$

Уравнение (2.3) называют **уравнением Дюпре**. Из него вытекает, что межфазное натяжение $\sigma_{\text{ЖТ}}$ тем меньше, чем больше межфазное взаимодействие на границе раздела фаз (адгезия).

Рассмотрим качественную картину поведения капли жидкости (Ж) на твердой поверхности (Т) (рис. 26).

Из рисунка 26а видно, что капля может самопроизвольно растекаться по твердой поверхности, условие растекания: $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$. При этом поверхность с большей энергией Гиббса заменяется на поверхность с меньшей энергией, что приводит к уменьшению энергии системы. Но принимая во внимание то, что в этом процессе увеличивается энергия Гиббса на границе жидкость/газ, можно ожидать остановку процесса растекания, когда $\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$ соизмеримо с $\sigma_{\text{ЖГ}}$, или неограниченное растекание, когда $\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}} > \sigma_{\text{ЖГ}}$.

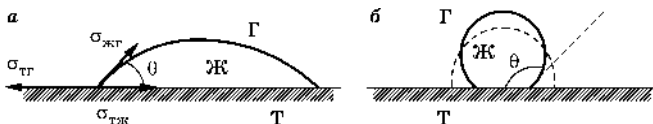


Рис. 26

Поведение капли жидкости на твердой поверхности:

а — смачивание $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$; б — несмачивание $\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}}$; Ж — жидкость; Г — газ; Т — твердое тело.

Во втором случае, когда $\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}}$ (рис. 26б), очевидно, что снижение энергии системы (величины $s\Delta\sigma$) приводит к самопроизвольному уменьшению площади контакта, т. е. к стягиванию капли.

В первом случае наблюдается смачивание, а во втором — несмачивание твердого тела жидкостью.

Количественной характеристикой смачивания является краевой угол θ , который определяется как угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз, отсчитываемый в сторону жидкой фазы.

Угол, образующийся в системе жидкость/жидкость/твердое тело, называется углом избирательного смачивания, например капли масла на поверхности твердой пластины внутри водной фазы.

Таким образом, в случае смачивания угол θ меньше 90° ($\cos\theta > 0^\circ$), а в случае несмачивания — $\theta > 90^\circ$ ($\cos\theta < 0^\circ$). В процессе избирательного смачивания при $\theta < 90^\circ$ поверхность называется **гидрофильной**, при $\theta > 90^\circ$ — **гидрофобной**.

Так как поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящуюся на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины, то эти составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил, действующих по периметру капли. Так, из рисунка 26 следует

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}}\cos\theta, \quad (2.4)$$

или

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}}. \quad (2.5)$$

Уравнения (2.4) и (2.5) определяют условия смачивания и являются математическим выражением **закона Юнга**.

С учетом уравнения (2.5) из уравнения (2.3) получим

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 + \cos\theta). \quad (2.6)$$

Уравнение (2.6), выражающее взаимосвязь работы адгезии, поверхностного натяжения жидкости и краевого угла смачивания, называется **уравнением Юнга — Дюпре**.

Из уравнения (2.6) можно найти связь работы адгезии и когезии для смачивающей жидкости, разделив обе части уравнения (2.6) на $2\sigma_{\text{ЖГ}}$:

$$\frac{W_a}{2\sigma_{\text{ЖГ}}} = \frac{1 + \cos\theta}{2}; \quad (2.7)$$

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos\theta}{2}.$$

Таким образом, смачивание, характеризующееся косинусом краевого угла, определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости.

Рассмотренные выше закономерности смачивания выполняются не на всех поверхностях, а только на идеально гладких и однородных поверхностях твердых тел. Реально же твердые тела всегда имеют неоднородности: поры, трещины, шероховатости и т. д., от которых зависит краевой угол смачивания и которые затрудняют определение равновесных краевых углов. Явление отклонения статических (измеряемых) краевых углов от равновесного значения называется **гистерезисом смачивания**. Причины, вызывающие гистерезис, могут быть различными: процессы испарения, растворения, адсорбции, загрязнение поверхности твердых тел и т. д.

Отсутствие поступательного теплового движения молекул твердого тела (наличие потенциального барьера) замедляет достижение равновесной формы капли, что обуславливает кинетический гистерезис.

При наличии гистерезиса смачивания различают **краевые углы натекания и оттекания** (рис. 27).

Если к капле жидкости, образующей на твердой поверхности равновесный краевой угол, добавить или отобрать из нее очень небольшое количество жидкости, то в обоих случаях площадь, занимаемая каплей, сразу не изменится, а соответственно увеличится или уменьшится так называемый статический краевой угол (рис. 27а). Еще лучше различие углов натекания и оттекания будет заметно, если наклонить пластинку с нанесенной на нее каплей жидкости (рис. 27б). При этом в нижней части капли образуется угол натекания, в верхней — оттекания. Чаще под этими терминами понимаются экстремальные значения статических краевых углов, т. е. наибольший угол —

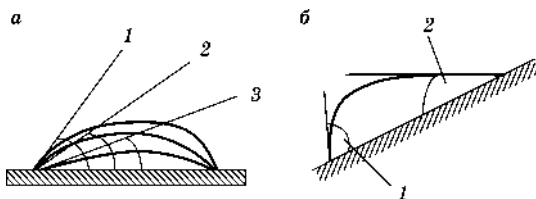


Рис. 27

Формирование статических углов натекания и оттекания при изменении количества жидкости в капле (а) и угла наклона поверхности (б):

1 — угол натекания; 2 — угол оттекания; 3 — равновесный угол.

угол натекания, а наименьший угол — угол оттекания. Как только достигается значение этих углов, площадь, занимаемая каплей, начинает изменяться: при достижении предельного угла оттекания она уменьшается, а при достижении предельного угла натекания — увеличивается. В момент изменения площади капли преодолевается потенциальный барьер, тормозящий установление равновесия. Величину потенциального барьера определяют, постепенно наклоняя пластину с каплей: в момент начала течения устанавливаются предельные значения углов, а составляющая силы тяжести, направленная параллельно пластине, становится равной силе сопротивления.

Зная силу сопротивления, приходящуюся на единицу длины периметра контакта, можно получить соотношение между предельными углами натекания $\theta_{\text{нт}}$ и оттекания $\theta_{\text{от}}$. Угол натекания всегда больше равновесного краевого угла, значит, $\cos\theta_{\text{нт}} < \cos\theta$.

Для приближенной оценки краевого угла иногда считают, что

$$\theta = \frac{\theta_{\text{нт}} + \theta_{\text{от}}}{2}. \quad (2.8)$$

Если на гладкой поверхности вследствие потенциального барьера только тормозится достижение краевого угла смачивания, то шероховатость поверхности изменяет угол смачивания. Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности, речь идет о наличии трещинок, впадин, выступов. При $\theta < 90^\circ$ шероховатость уменьшает угол смачивания и улучшает смачивание. Если $\cos\theta < 0^\circ$, т. е. поверхность лиофобная, то шероховатость увеличивает угол смачивания, уменьшая смачивание. Сильное влияние на смачивание оказывает адсорбция на поверхностях раздела взаимодействующих фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение краевого угла. Методика изучения смачивания путем измерения краевого угла заключается в том, что капля жидкости или пузырек газа помещается на твердую поверхность и освещается сильным источником света. Схема устройства показана на рисунке 28.

Установите кювету с водой (или раствором) на столик с подъемным устройством. Поместите в кювету стеклянную (или парафинированную) пластинку. Установите проектор и линзу, закрепленную в штативе, как это показано на рисунке. Закрепите лист бумаги на экране напротив проектора. Включите проектор. Передвигая штатив с линзой, добейтесь четкого изображения пластинки на экране.

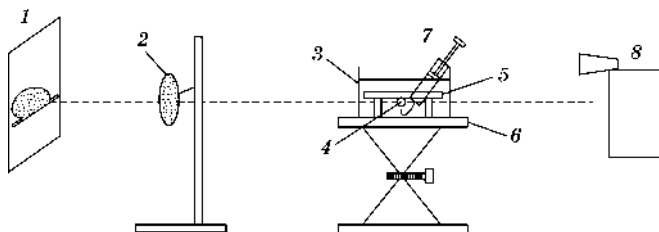


Рис. 28

Схема устройства для определения краевого угла смачивания на границе водный раствор/воздух/твердая пластина:

1 — экран; 2 — линза; 3 — кювета с водой (раствором); 4 — пузырек воздуха; 5 — пластина; 6 — столик с подъемным устройством; 7 — шприц с изогнутой иглой; 8 — проектор.

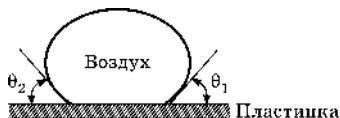


Рис. 29

Измерение краевого угла с помощью касательных

духа и пластинки на экране. Открепите лист бумаги с рисунком. Проведите касательную к поверхности вода/воздух в точках контакта с пластинкой, например как на рисунке 29.

1-й метод. Измерьте углы θ_1 и θ_2 с помощью транспортира. Найдите среднее экспериментальное значение краевого угла:

$$\bar{\theta} = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}.$$

Рассчитайте среднее квадратичное отклонение от среднего арифметического:

$$\sigma_{\bar{\theta}} = \sqrt{(\bar{\theta} - \theta_1)^2 + (\bar{\theta} - \theta_2)^2}.$$

Запишите результаты измерений в таблицу 17 в виде

$$\bar{\theta} \pm \sigma_{\bar{\theta}}.$$

2-й метод. Для более точного вычисления краевого угла необходимо измерить высоту h пузырька и его основание d , как показано на рисунке 30.

Для углов $\theta > 90^\circ$ (рис. 30а), когда поверхность пластинки гидрофобна, радиус основания пузырька

$$r = \frac{d}{2} = (R - h) \cdot \operatorname{tg} \alpha.$$

Таблица 17

Результаты измерений краевого угла

| Параметр/метод | | Стеклоянная пластинка | | Парафинированная пластинка | |
|--------------------------|-----|--------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| | | вода | раствор ПАВ | вода | раствор ПАВ |
| Краевой угол θ | 1-й | | | | |
| | 2-й | | | | |

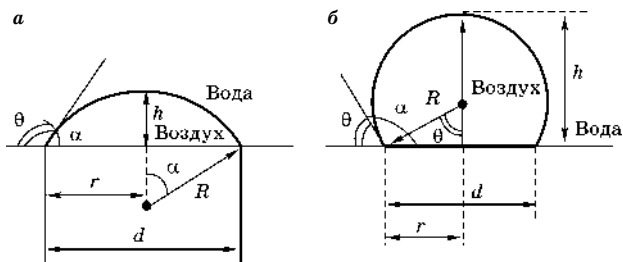


Рис. 30

Определение краевого угла
методом измерения параметров пузырька:

$$a - h < d/2; \quad б - h > d/2.$$

Радиус кривизны поверхности пузырька R можно выразить из прямоугольного треугольника:

$$R^2 = (R - h)^2 + r^2;$$

$$R^2 = R^2 - 2Rh + h^2 + r^2;$$

$$R = \frac{h^2 + r^2}{2h}.$$

Следовательно, для случая $h < d/2$ сначала рассчитывают вспомогательный угол α :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{r}{R - h} = \frac{2rh}{r^2 - h^2},$$

а затем краевой угол:

$$\theta = 180^\circ - \alpha.$$

Для углов $\theta < 90^\circ$, когда жидкость смачивает поверхность пластинки (рис. 30б), радиус кривизны поверхности пузырька, выраженный аналогично из прямоугольного треугольника:

$$R^2 = (h - R)^2 + r^2;$$

$$R = \frac{h^2 + r^2}{2h}.$$

Следовательно, для случая $h > d/2$ получаем

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{r}{h-R} = \frac{r}{h - (h^2 + r^2)/2h} = \frac{2hr}{h^2 - r^2}.$$

Пользуясь таблицей тангенсов (см. Приложение 4), определите значения краевых углов.

Определите двумя методами значение краевого угла на поверхности твердой пластинки в воде и в растворе ПАВ (поверхностно-активного вещества, например, олеата натрия или ОП-10) для систем:

- а) стеклянная пластинка + вода;
- б) стеклянная пластинка + раствор ПАВ;
- в) парафинированная пластинка + вода;
- г) парафинированная пластинка + раствор ПАВ.

Полученные данные занесите в таблицу 17.

Сделайте вывод о влиянии ПАВ на краевой угол смачивания.

Контрольные вопросы

1. Раскройте понятия когезии, адгезии.
2. Приведите количественные характеристики адгезии.
3. На какие физико-химические и технологические процессы влияет величина краевого угла?
4. Какие материалы называют гидрофильными, а какие — гидрофобными?
5. Что такое гистерезис угла смачивания?

Лабораторная работа № 11

АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ГАЗ

Цель: ознакомиться с методикой измерения поверхностного натяжения; построить изотерму поверхностного натяжения; рассчитать величину адсорбции изоамилового спирта на поверхности раствора.

Реактивы: изоамиловый спирт; дистиллированная вода.

Оборудование: прибор Ребиндера.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Адсорбцией называется изменение концентрации газообразного или растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой, отнесенное к единице площади поверхности. Адсорбцию на границе жидкость/газ выражают в моль/см², моль/м².

Газ или растворенное вещество, адсорбирующееся на поверхности раздела фаз, называют **адсорбатом** или **адсорбтивом**, а вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, является **адсорбентом**.

Молекулы поверхностных слоев обладают избыточной энергией. Работа образования единицы поверхности называется **удельной поверхностной энергией** или **поверхностным натяжением** σ (Н/м или Дж/м²).

В растворах состав поверхностного слоя и поверхностное натяжение отличаются от соответствующих свойств чистого растворителя.

Состав поверхностного слоя раствора изменяется непрерывно с изменением расстояния от поверхности раздела, причем точное значение толщины слоя, в котором происходит это изменение, для каждой системы неизвестно.

Гиббс показал, что адсорбцию можно характеризовать избыточной величиной (Γ), для определения которой не требуется детальных сведений о толщине адсорбционного слоя.

Зависимость величины адсорбции от концентрации и поверхностного натяжения выражается **уравнением Гиббса**:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln a}, \quad (2.9)$$

где T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж·моль⁻¹·град⁻¹ (8,31·10⁷ эрг·моль⁻¹·град⁻¹); a — активность растворенного вещества, моль/л; Γ — избыток растворенного вещества в поверхностном слое.

В разбавленных растворах коэффициенты активности можно принять равными единице, и тогда уравнение (2.9) принимает вид

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln C} = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (2.10)$$

где C — концентрация растворенного вещества, моль/л.

Величину Γ можно определить как избыток (или недостаток) растворенного вещества в поверхностном слое площадью 1 см² по сравнению с числом молей этого же вещества в некотором объеме раствора, содержащем такое же число молей растворителя, что и поверхностный слой.

Если растворенное вещество вызывает уменьшение поверхностного натяжения $\left(\frac{d\sigma}{dC} < 0 \right)$, то адсорбция положительна ($\Gamma > 0$).

Производная $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}$ называется **поверхностной активностью**. Она является важной характеристикой ПАВ (поверхностно-активных веществ), определяющей различие в свободной энергии ПАВ на поверхности раздела и в объеме ПАВ в стандартных условиях ($C = 1$ моль/л в объеме раствора и $\pi = \sigma_0 - \sigma = 1$ мН/м в адсорбционном слое, σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя).

Поверхностно-активными по отношению к воде являются органические растворимые соединения: высшие жирные кислоты, соли этих кислот (мыла), алкилсульфокислоты и их соли, алкиларилсульфокислоты и их соли, высокомолекулярные спирты, эфиры, белки, амины и другие органические вещества.

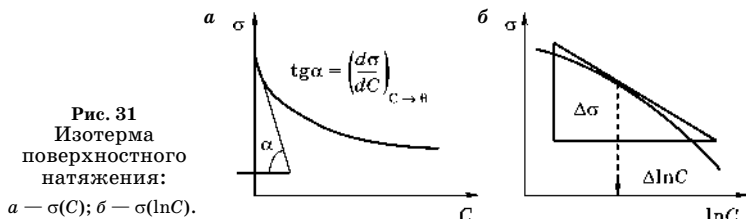
Характерной особенностью строения молекул поверхностно-активных веществ является **дифильность**, т. е. то, что они состоят из двух частей — полярной группы и неполярного углеводородного алифатического или ароматического радикала. В роли полярных гидрофильных групп обычно выступают следующие группы: $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{SH}$; $-\text{COOMe}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{SO}_3\text{Me}$; $-\text{OSO}_3\text{Me}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{J}$; $-\text{COOH}$.

Ориентация адсорбированных молекул ПАВ в поверхностном слое на границе раздела жидкость/газ зависит от концентрации в этом слое. Когда концентрация адсорбированных молекул в поверхностном слое мала, они «лежат» на поверхности. При больших концентрациях образуется адсорбционный слой, в котором углеводородные радикалы ориентированы приблизительно перпендикулярно к поверхности раздела.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение, называются **поверхностно-инактивными**. Для них $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ и $\Gamma < 0$, причем поверхностное натяжение не увеличивается значительно. По отношению к воде поверхностно-инактивными являются почти все растворы электролитов — неорганические кислоты, гидроксиды и соли.

Для вычисления величины адсорбции Γ необходимо экспериментально определить изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ПАВ в растворе и по экспериментальным данным построить изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ или $\sigma = f(\ln C)$. По кривой $\sigma = f(C)$ можно найти поверхностную активность $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0} = g$ и рассчитать работу адсорбции $\Delta\mu^0 = RT \ln g$.

Для определения адсорбции на основании экспериментальных данных удобнее воспользоваться кривой $\sigma(\ln C)$ (рис. 31).



Величина адсорбции для каждой концентрации рассчитывается путем графического дифференцирования: к кривой $\sigma(\ln C)$ в точках, соответствующих взятым концентрациям растворов, проводят касательные и находят тангенсы углов наклона $\frac{d\sigma}{d\ln C} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\ln C}$. Подставляя полученные значения в уравнение Гиббса, получают

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta(\ln C)} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{2,303\Delta\lg C}. \quad (2.11)$$

Здесь 2,303 — переводной коэффициент ($\ln C = 2,303\lg C$).

Если в уравнении (2.11) $R = 8,31 \cdot 10^7$ эрг·моль⁻¹·К⁻¹, T выражена в К, σ — в дин/см (мН/м), тогда Γ получим в моль/см².

Зависимость адсорбции от концентрации для неионогенных ПАВ выражается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (2.12)$$

где Γ_{∞} — предельное значение адсорбции, соответствующее насыщению адсорбционного монослоя, моль/см²; K — константа, характеризующая равновесие и зависящая от поверхностной активности ПАВ.

Для нахождения констант Γ_{∞} и K уравнение (2.12) приводят к линейной форме путем деления концентрации C на обе части уравнения (2.12):

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}. \quad (2.13)$$

Изображая экспериментальные значения Γ и C в координатах $\frac{C}{\Gamma} - C$ (рис. 32), можно найти константы (K и Γ_{∞}) графически.

В частности, предельная адсорбция определяется как ко-

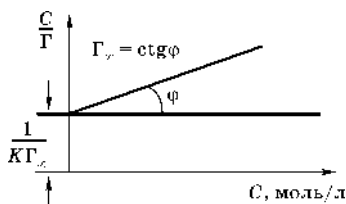


Рис. 32
Уравнение Ленгмюра
в линейной форме

тангенс угла наклона прямой ($\Gamma_{\infty} = \text{ctg}\varphi$). По величине Γ_{∞} можно рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой в адсорбционном слое, и толщину слоя. Если на 1 см^2 адсорбируется Γ_{∞} моль ПАВ или $\Gamma_{\infty} \cdot N_A$ молекул ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро), то на одну молекулу приходится площадь

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}. \quad (2.14)$$

Определим объем всех адсорбированных на 1 см^2 молекул при вертикальной ориентации:

$$S \cdot \delta = 1 \cdot \delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}, \quad (2.15)$$

где M — молярная масса поверхностно-активного вещества (в нашем случае для изоамилового спирта $M = 88,1 \text{ г/моль}$); ρ — плотность (для изоамилового спирта $\rho = 0,81 \text{ г/см}^3$); δ — длина молекул, см.

Отсюда получим толщину адсорбционного слоя δ , соответствующую осевой длине ориентированной молекулы:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}. \quad (2.16)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения поверхностного натяжения раствора с помощью прибора Ребиндера. Соберите прибор так, как это показано на рисунке 33.

В сосуд 1 вставляют трубку 2 с капиллярным концом, которая закреплена в пробке 3. При этом капилляр должен только касаться поверхности жидкости в сосуде. Сосуд соединен с манометром 4 и аспиратором 5, наполненным водой. При открывании крана 6 вода по каплям вытекает из аспиратора в ванночку 7, в результате чего в сосуде создается разрежение. Атмосферное давление P_0 будет выше давления P_1 в сосуде на величину $\Delta P = P_0 - P_1 = \rho gh$, пропорциональную разности высот жидкости h в обоих коленях манометра (ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения). Эта разность давлений приведет к тому, что пузырек атмосферного воздуха будет выдавливаться через капилляр в сосуд. Между поверхностным натяжением σ жидкости, находящейся в сосуде, и давлением ΔP в момент отрыва пузырька атмосферного воздуха из капилляра существует связь, которая выражается уравнением Лапласа (где r — радиус пузырька):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.17)$$

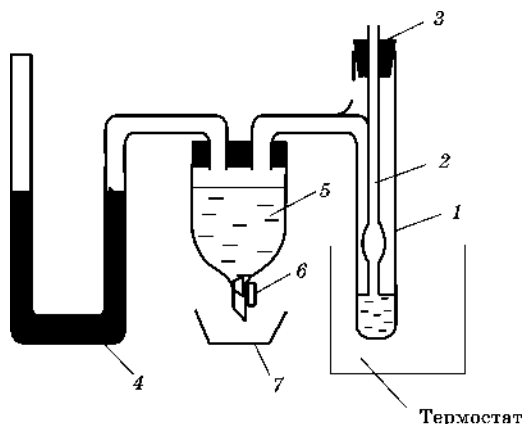


Рис. 33

Схема прибора Ребиндера для измерения поверхностного натяжения методом давления пузырьков газа:

1 — сосуд; 2 — трубка; 3 — пробка; 4 — манометр; 5 — аспиратор; 6 — кран; 7 — ванночка.

Возникновение разности давлений вызвано тем, что всякая выпуклая поверхность, по теории капиллярности, обладает дополнительным капиллярным давлением $P_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r}$, которое необходимо преодолеть пузырьку при движении через капилляр. Если жидкость хорошо смачивает стенки капилляра, то радиус пузырька r равен внешнему радиусу капилляра. Для двух жидкостей с поверхностным натяжением σ_0 и σ при определении давления с одним и тем же капилляром получаем

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \frac{r}{2} P_{\sigma} = \frac{r}{2} \Delta P = \rho g h, \\ \sigma_0 &= \frac{r}{2} P_{\sigma} = \frac{r}{2} \Delta P_0 = \rho g h_0. \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

После деления первого уравнения на второе получается формула

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h}{h_0}, \quad (2.19)$$

где σ — поверхностное натяжение исследуемого раствора (в нашем случае это раствор изоамилового спирта), мН/м; σ_0 — поверхностное натяжение воды, равное 72,73 дин/см при температуре 20°C, мН/м; h — разность высот жидкости в обоих коленях манометра при определении σ исследуемой жидкости, см; h_0 — разность высот жидкости в обоих коленях манометра для воды, см.

По формуле (2.19) ведется расчет поверхностных натяжений всех исследуемых растворов.

При определении поверхностного натяжения сначала наливают в сосуд дистиллированную воду, поверхностное натяжение которой известно, постепенно уменьшают давление P_1 в сосуде и отмечают разность высот h_1 в манометре в момент отрыва первого пузырька. Повторяют опыт три раза. Затем из показаний манометра вычисляют среднее арифметическое. Точно таким же способом находят разность высот h для семи растворов изоамилового спирта в указанной выше последовательности.

Задание. Измерьте при помощи прибора Ребиндера поверхностное натяжение растворов семи различных концентраций в следующей последовательности: 0,004 моль/л; 0,008 моль/л; 0,01 моль/л; 0,02 моль/л; 0,05 моль/л; 0,1 моль/л; 0,2 моль/л.

Рассчитайте по уравнению (2.19) поверхностное натяжение для семи концентраций указанных растворов. Постройте изотерму поверхностного натяжения $\sigma(C)$ и $\sigma(\ln C)$.

Пользуясь изотермой $\sigma(\ln C)$, найдите графически отношение $\Delta\sigma/\Delta\ln C$, как это показано на рисунке 31б для каждого значения концентрации. Рассчитайте значение адсорбции Γ в каждой точке по уравнению (2.11). Заполните таблицу 18.

Рассчитайте отношение C/Γ и постройте график зависимости $C/\Gamma(C)$. По графику найдите предельную адсорбцию Γ_∞ и константу адсорбции K , как показано на рисунке 32.

Найдите площадь поверхности, приходящейся на одну молекулу S_0 , по уравнению (2.14) и толщину адсорбционного слоя δ по (2.16).

Пользуясь изотермой $\sigma(C)$, рассчитайте поверхностную активность g и работу адсорбции $\Delta\mu^0$.

Т а б л и ц а 18

**Поверхностное натяжение σ растворов и адсорбция Γ
изоамилового спирта на поверхности жидкость/газ**

| C, моль/л | ln C | h, см | σ, мН/м | Г, моль/см² (по формуле Гиббса) | C(моль/л) Г(моль/см²) |
|--------------|--------|------------------------------|---------|---------------------------------------|--------------------------|
| | | для исходной концентрации | | | |
| 0,004 | -5,521 | | | | |
| 0,008 | -4,828 | | | | |
| 0,01 | -4,605 | | | | |
| 0,02 | -3,912 | | | | |
| 0,05 | -2,995 | | | | |
| 0,1 | -2,302 | | | | |
| 0,2 | -1,609 | | | | |

*Лабораторная работа № 12***АДСОРБЦИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА
ТВЕРДОЕ ТЕЛО/ЖИДКОСТЬ**

Цель: ознакомиться с методикой измерения поверхностного натяжения; построить изотермы поверхностного натяжения до и после адсорбции растворенного вещества на поверхности твердого адсорбента; рассчитать величину адсорбции из раствора на твердой поверхности.

Реактивы: изоамиловый спирт; дистиллированная вода; активированный уголь.

Оборудование: прибор Ребиндера.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В настоящее время нет удовлетворительных методов определения поверхностного натяжения на границе раздела твердое тело/газ (или жидкость). Поэтому адсорбцию на твердых телах измеряют по разности между начальной концентрацией раствора и концентрацией, устанавливающейся при достижении адсорбционного равновесия, что возможно только в тех случаях, когда адсорбция происходит на большой поверхности, так что изменения концентрации поддаются измерению. Так как величина поверхности твердых адсорбентов точно не известна, то количество адсорбированного вещества относят не к единице поверхности, а к единице массы адсорбента (Γ' , моль/г или моль/кг).

Адсорбцию на границе твердого адсорбента иногда выражают уравнением Ленгмюра (2.12). Часто более точным является эмпирическое **уравнение Фрейндлиха**:

$$\Gamma' = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (2.20)$$

где β и n — эмпирические константы; C — равновесная концентрация, устанавливающаяся после адсорбции.

Это уравнение хорошо согласуется с экспериментом только в области средних концентраций.

Уравнение (2.20) легко спрямляется в логарифмических координатах:

$$\lg \Gamma' = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C. \quad (2.21)$$

Пример линейной зависимости $\lg \Gamma'(\lg C)$ показан на рисунке 34.

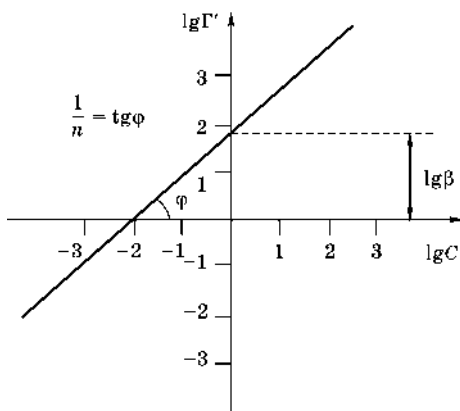


Рис. 34

Уравнение Фрейндлиха в линейной форме

Пользуясь этой зависимостью, можно графически найти константы $\beta = 10^{\lg \beta}$ и $n = \frac{1}{\lg \varphi}$ (как отношение катетов с учетом масштаба).

Определение констант уравнения Фрейндлиха дает возможность характеризовать количественно процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную активность различных адсорбентов по отношению к растворенным веществам.

Величину адсорбции Γ' обычно вычисляют по уравнению

$$\Gamma'_{\text{эксп}} = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}})V}{m} \cdot 1000, \quad (2.22)$$

где C_0 , $C_{\text{равн}}$ — соответственно начальная и равновесная концентрация адсорбтива в растворе, моль/л; V — объем раствора, л; m — количество адсорбента, г; 1000 — переводной коэффициент для получения Γ' в моль/кг.

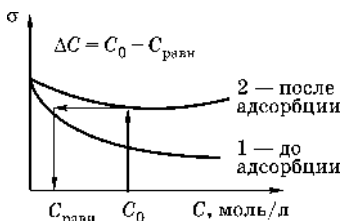


Рис. 35

Изотермы поверхностного натяжения

Начальные концентрации растворов известны, а равновесные концентрации C определяют по изотерме поверхностного натяжения после адсорбции изоамилового спирта на активированном угле. Если построить изотерму поверхностного натяжения растворов после адсорбции, то можно найти разность графически, как это показано на рисунке 35.

Определите графически равновесную концентрацию $C_{\text{равн}}$ изоамилового спирта, оставшегося в растворе после адсорбции на поверхности угля, и величину ΔC , как это показано на рисунке 35.

По данным изотермы $\sigma(C)$ рассчитайте адсорбцию Γ' по уравнению (2.22), постройте зависимость $\lg \Gamma'(\lg C_{\text{равн}})$ по (2.21). Определите константы β и n (см. рис. 34). По данным β и n постройте изотерму адсорбции, пользуясь уравнением Фрейндлиха (2.20).

Контрольные вопросы

1. Что называется адсорбцией? Поясните физический смысл величины Γ .
2. Почему происходит адсорбция?
3. Что называется поверхностно-активными веществами (ПАВ)?
4. В чем заключается сущность определения поверхностного натяжения σ методом максимального давления пузырьков?
5. Какая зависимость существует между поверхностным натяжением раствора и адсорбцией?
6. Что такое предельная адсорбция?
7. Какими уравнениями описывается адсорбция на границах раздела жидкость/газ и твердое тело/жидкость?

2.2.

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ (ЗОЛИ, ГЕЛИ)

Гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в раздробленном состоянии (в виде капелек, пузырьков, твердых частиц), называются **дисперсными системами**. Раздробленная фаза — это **дисперсная фаза**, другая является непрерывной и называется **дисперсионной средой**.

Грубодисперсные системы состоят из частиц размером более 10^{-4} – 10^{-3} см, это суспензии, эмульсии, пены. Среднедисперсные (микрогетерогенные) системы содержат частицы дисперсной фазы размером 10^{-6} – 10^{-4} см. Высокодисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы с размером частиц 10^{-7} – 10^{-6} см называют **золями** (аэрозоли, лиозоли — по виду дисперсионной среды). Лиозоли иногда называют **коллоидными растворами** (или **коллоидами**), поскольку внешне они не отличаются от истинных молекулярных растворов. По совокупности ряда свойств

к коллоидам относят также растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) и мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ.

Важнейшая особенность дисперсных систем заключается в том, что огромное значение приобретают поверхностные явления, поскольку по мере роста дисперсности увеличивается удельная поверхность, приходящаяся на единицу массы: $S_{\text{уд}} = S/m$ (здесь S — общая площадь поверхности, m — масса системы). Удельная поверхность дисперсных систем достигает сотен и даже тысяч $\text{м}^2/\text{г}$. Дисперсность D — величина, обратная характерному размеру частиц. Например, для куба $D = 1/a$ (a — длина ребра куба). Для сферической частицы $D = 1/r$ (r — радиус частицы).

Таким образом, значительная доля всей массы и свободной энергии системы заключена в межфазных поверхностных слоях. Это приводит к изменению свойств системы (коллоидные частицы обладают более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью, чем крупные частицы того же вещества) и появлению новых свойств (структурообразование, изменчивость, неполная воспроизводимость энергетических характеристик при постоянном составе).

Особую группу коллоидов составляют **связнодисперсные структурированные системы**, в которых одна из фаз не перемещается свободно, поскольку структурно закреплена. К ним относятся капиллярно-пористые тела (адсорбенты, катализаторы и др.), мембраны (тонкие пленки, обычно полимерные, проницаемые для жидкостей и газов), гели и студни, полиэдрические пены и эмульсии, твердые растворы.

По характеру взаимодействия частиц со средой различают **лиофильные** и **лиофобные** системы. Для первых характерно сильное, а для вторых — слабое межмолекулярное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой. Лиофильные системы термодинамически устойчивы (изменение энергии Гиббса $\Delta G \leq 0$ при получении лиофильных систем) и характеризуются самопроизвольным диспергированием. К ним относятся растворы ВМС и ПАВ.

Лиофобные системы (пены, эмульсии, суспензии, золи) образуются за счет внешней работы либо за счет других процессов, протекающих самопроизвольно (например, химических), и являются термодинамически неустойчивыми ($\Delta G > 0$), однако могут существовать весьма длительное время. Например, красный золь золота, полученный еще М. Фарадеем в середине XIX века, до сих пор не подвергся никаким внешним изменениям.

Лиофобные системы могут существовать в метастабильном (относительно устойчивом) состоянии. В лиофобных системах различают: кинетическую (седиментационную) устойчивость — способность частиц оставаться во взвешенном состоянии; агрегативную устойчивость, т. е. способность частиц к сохранению дисперсности и индивидуальности. Нарушение агрегативной устойчивости может быть вызвано **коагуляцией** (процесс слипания частиц с сохранением прослоек дисперсионной среды) и **коалесценцией** (слияние капелек дисперсной фазы, в результате чего уменьшается поверхность раздела фаз).

Механизмы нарушения кинетической устойчивости и, как следствие, разрушения системы (разделения фаз) заключаются:

- 1) в седиментации частиц, характерной для грубодисперсных систем, приводящей к оседанию (или всплыванию) частиц дисперсной фазы;
- 2) в укрупнении частиц вследствие изотермической перегонки (диффузии) с последующей седиментацией;
- 3) в потере агрегативной устойчивости (в результате коагуляции, коалесценции).

Кинетическая устойчивость объясняется броуновским (тепловым) движением частиц дисперсной фазы, которое проявляется тем интенсивнее, чем меньше радиус частиц. Таким образом, дисперсная система является кинетически устойчивой при радиусе частиц менее 2–3 мкм (в зависимости от вязкости и плотности фаз), если при этом не происходит укрупнения частиц.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов описываются закономерностями, присущими и ис-

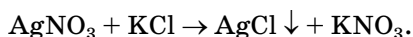
тинным растворам (тепловое движение, диффузия, осмотическое давление); в отличие от молекулярных растворов, в коллоидных растворах эти свойства выражены значительно слабее из-за малых величин частичных концентраций (число частиц в единице объема).

Одним из характерных свойств коллоидных растворов является **опалесценция** (переливчатое свечение, наблюдаемое вследствие рассеяния света). Изучение оптических свойств коллоидов позволяет определить размер и форму частиц.

2.2.1. ОБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ЗОЛЕЙ

В процессе возникновения коллоидные частицы взаимодействуют с электролитами; при этом на них адсорбируются предпочтительно те ионы, которые содержатся в кристаллической решетке самих частиц и осуществляют их дальнейшую достройку (правило Фаянса — Панета). Образующийся на поверхности избыточный заряд компенсируется ионами противоположного знака, находящимися в растворе. Такой механизм возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) называется **адсорбционным**.

Рассмотрим адсорбционный путь возникновения ДЭС на примере адсорбции ионов на кристалле AgCl , образованном при взаимодействии растворов нитрата серебра и хлорида калия:



Если одно из реагирующих веществ взять в избытке (например, KCl), то в этом случае образующиеся кристаллы AgCl будут находиться в ионном растворе, содержащем ионы K^+ , Cl^- и NO_3^- . При избытке KCl ионы Cl^- переходят из раствора в твердую фазу — адсорбируются на твердой поверхности до тех пор, пока на границе раздела фаз не возникнет необходимый для равновесия скачок потенциала $\Delta\phi$. Поверхность кристалла приобретает при этом отрицательный заряд (см. рис. 36).

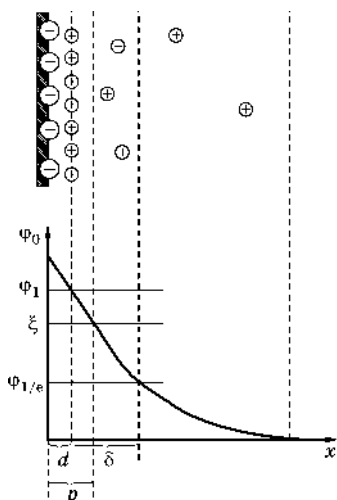


Рис. 36
Строение ДЭС на поверхности кристалла и падение потенциала φ с увеличением расстояния x от поверхности:

φ_0 — значение потенциала на поверхности кристалла по сравнению с раствором за пределом ДЭС (термодинамический потенциал); φ_1 — потенциал в плоскости максимального приближения (при $x = d$); ξ — потенциал в плоскости поверхности скольжения (при $x = p$, электрокинетический потенциал); $\varphi_{1/e}$ — значение потенциала, в e раз меньшее, чем φ_1 ; δ — толщина диффузного слоя ДЭС.

ДЭС состоит из внутренней обкладки, или **адсорбционного слоя** (ионы Cl^-), и наружной обкладки, или **слоя противоионов** (ионы K^+). Часть противоионов связана с поверхностью относительно прочно и входит в плотный слой; остальные противоионы, совершающие тепловое движение около поверхности, составляют **диффузный слой**. Распределение противоионов между плотной и диффузной частями ДЭС определяется соотношением между электростатическим притяжением ионов к поверхности и их диффузией в раствор; последняя определяется тепловым движением ионов и зависит от разности концентраций в ДЭС и объеме раствора.

Кристалл вместе с ДЭС называется **мицеллой**. Ее строение принято изображать в виде формулы, и для рассмотренного выше случая она представлена на рисунке 37. Здесь m — число молекул AgCl в грануле; n — число ионов хлора в плотном слое; x — число ионов калия в диффузном слое.

Если при реакции между AgNO_3 и KCl взять в избытке AgNO_3 , то внутренняя обкладка ДЭС на кристалле AgCl будет состоять из ионов Ag^+ , а противоионами будут NO_3^- .

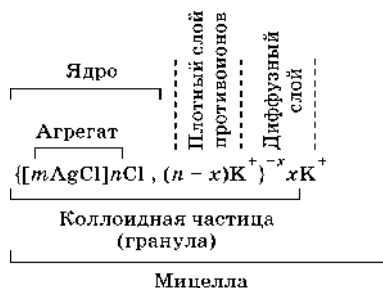


Рис. 37
Формула мицеллы

Возможен и другой механизм образования заряда, когда ДЭС получается вследствие поверхностной диссоциации. Примером является ДЭС, возникающий на поверхности стекла в воде за счет перехода в раствор катионов (H^+ , Na^+ , K^+ и др.); таким образом, поверхность стекла в воде заряжается отрицательно.

На рисунке 36 изображено изменение потенциала в ДЭС на кристалле AgCl в зависимости от расстояния от поверхности. Потенциал ϕ_0 называется **термодинамическим потенциалом**. Он характеризует скачок потенциала на поверхности раздела фаз. Падение потенциала в плотном слое имеет линейный характер (по аналогии с двойным слоем плоского конденсатора).

Противоионы (K^+) не могут подойти к поверхности ближе чем на расстояние, определяемое размерами ионов внешней и внутренней обкладок (K^+ и Cl^-). Плоскость, проведенная через центры тяжести зарядов ближайших к поверхности противоионов, называется плоскостью максимального приближения ($x = d$). Однако смещение фаз в дисперсной системе относительно друг друга, вызванное внешними силами (например, электрическим полем), происходит по так называемой поверхности скольжения ($x = p$), которая не совпадает с плоскостью максимального приближения. Потенциал на поверхности скольжения называется электрокинетическим или ξ -потенциалом (дзета-потенциал). Его можно рассчитать, измерив скорость относительного смещения фаз в электрокинетических

явлениях. Электрокинетический потенциал является важной характеристикой ДЭС. Как видно из рисунка 36, его значение зависит от числа нескомпенсированных на поверхности скольжения зарядов адсорбционного слоя, т. е. от числа ионов в диффузном слое. В диффузной части ДЭС для слабозаряженной поверхности изменение потенциала с расстоянием подчиняется экспоненциальной зависимости

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{-\kappa h}, \quad (2.23)$$

где φ_0 — потенциал поверхности; κ — параметр Дебая; h — расстояние от поверхности; e — основание натурального логарифма.

Расстояние, на котором значение потенциала падает в e раз по сравнению с потенциалом плоскости наибольшего приближения (φ_1/e), принято считать толщиной диффузного слоя ДЭС (δ):

$$\delta = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{ze} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon kT}{2C}}, \quad (2.24)$$

где z — заряд противоположных ионов; C — концентрация электролита; e — заряд электрона; ε — диэлектрическая проницаемость среды; $\varepsilon_0 = 8,857 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; k — константа Больцмана; T — температура, К.

Из уравнения (2.24) следует, что с ростом концентрации, а особенно с увеличением заряда ионов радиус ДЭС должен уменьшаться. Это объясняется тем, что при до-

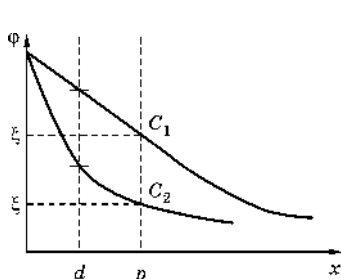


Рис. 38
Влияние концентрации ионов на строение ДЭС ($C_2 > C_1$)

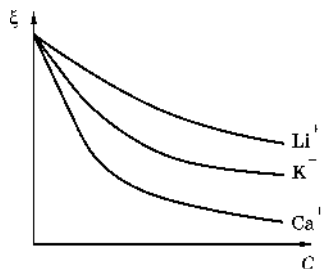


Рис. 39
Влияние концентрации и радиуса одновалентных ионов на электрокинетический потенциал

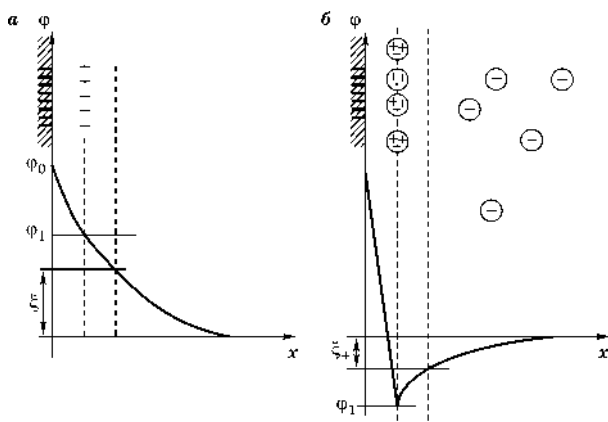


Рис. 40

Строение ДЭС и кривая падения потенциала на поверхности стекла в воде:

a — до введения электролита AlCl_3 ; *б* — перезарядка поверхности.

бавлении электролита в растворе изменяется соотношение между электростатическим притяжением и диффузией, определяющими распределение ионов в наружной обкладке ДЭС (рис. 38).

Влияние концентрации и радиуса одновалентных ионов на ξ -потенциал изображено на рисунке 39.

Многовалентные ионы могут не только уменьшить величину ξ -потенциала, но и изменить его знак, т. е. произвести перезарядку поверхности. Это объясняется их высокой специфической адсорбционной способностью, приводящей к сверхэквивалентной адсорбции.

Изменение строения ДЭС при перезарядке поверхности изображено на рисунке 40.

В исходном ДЭС (до перезарядки) в плоскости максимального приближения были одновалентные катионы (H^+); ϕ_1 (потенциал плоскости максимального приближения), а также ξ (электрокинетический потенциал) имели отрицательный знак (рис. 40*a*).

После перезарядки ϕ_0 не изменился; в плоскости максимального приближения теперь находятся катионы Al^{3+} в сверхэквивалентном количестве (рис. 40*б*). Избыточный

положительный заряд при этом компенсируется содержанием анионов Cl^- в диффузном слое нового ДЭС. Очевидно, что новые ξ -потенциал и ϕ_1 -потенциал будут иметь положительные знаки.

2.2.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧАСТИЦ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ

Дисперсные системы обладают большим запасом свободной поверхностной энергии:

$$\Delta G = \sigma s,$$

где σ — удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение); s — площадь поверхности раздела фаз.

Избыток поверхностной энергии делает типичные высокодисперсные системы термодинамически неустойчивыми; для них характерны самопроизвольные процессы, снижающие этот избыток энергии путем уменьшения дисперсности.

Дисперсные системы, в которых коагуляция протекает с большой скоростью, называют **агрегативно неустойчивыми**.

В основе современной теории устойчивости — теории Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека (ДЛФО) — лежит представление о том, что устойчивость коллоидных систем определяется соотношением межмолекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения и сил отталкивания электростатической или неэлектростатической природы, действующих между частицами.

Межмолекулярные силы притяжения (ориентационный, индукционный и дисперсионный эффекты) действуют как между отдельными молекулами, так и между частицами, состоящими из большого числа молекул. Энергия взаимодействия двух молекул убывает с расстоянием обратно пропорционально шестой степени расстояния, а энергия взаимодействия двух коллоидных частиц значительно медленнее, т. е. силы взаимодействия частиц действуют на значительно больших расстояниях, чем силы взаимодействия двух молекул.

По теории взаимодействия конденсированных фаз (Гамакер, Лифшиц) энергия дисперсионного взаимодействия плоских поверхностей (на 1 см^2 поверхности) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$U_{ww} = -\frac{A}{12\pi h^2}, \quad (2.25)$$

где A — константа межмолекулярного взаимодействия (константа Гамакера); h — кратчайшее расстояние между поверхностями.

Формула (2.25) справедлива при расчете энергии на малых расстояниях ($h \leq 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$). При больших расстояниях величина U_{ww} обратно пропорциональна третьей степени h .

Частицы дисперсной фазы нередко имеют сферическую форму (частицы эмульсий, латексов) или форму, близкую к ней. Энергия межмолекулярного притяжения двух частиц сферической формы радиуса r следующим образом зависит от кратчайшего расстояния между поверхностями h :

$$U_{ww} = -\frac{Ar}{12h} (h \leq 5 \cdot 10^{-6}, \text{ см}). \quad (2.26)$$

При $h > 5 \cdot 10^{-6}$, см, U_{ww} становится обратно пропорциональна второй степени h .

В настоящее время константы Гамакера определены (экспериментально и теоретически) для сравнительно большого числа систем.

Электростатические силы отталкивания обусловлены наличием на поверхности частиц ДЭС. Так как суммарные заряды обеих обкладок ДЭС равны и противоположны по знаку, то их действие на любой заряд за пределами двойного слоя будет равно нулю. При сближении двух таких поверхностей взаимодействие начнется только после того, как произойдет наложение (перекрытие) их ДЭС. При этом частицы попадают в поле действия одноименных зарядов поверхности и испытывают силы отталкивания. Таким образом, толщина ДЭС дает представление о радиусе действия сил электростатического отталкивания.

Теория ДЛФО для расчета энергии электростатического отталкивания дает следующую зависимость для плоских поверхностей ($r \gg h$):

$$U_{el} = (64CRT/\alpha)\gamma^2 \exp(-\alpha h), \quad (2.27)$$

где α — параметр Дебая; C — концентрация электролита; h — расстояние между частицами; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; γ — поправочный коэффициент, изменяющийся от 0 до 1 с ростом ϕ_1 .

Из уравнения (2.27) видно, что энергия электростатического отталкивания убывает с расстоянием по экспоненте.

В классическом варианте теории устойчивости рассматривает процесс коагуляции (или устойчивости) как результат совместного действия только двух видов сил. В реальных коллоидных системах необходимо учитывать и другие виды взаимодействия. Так, силы отталкивания возникают при сближении поверхности с адсорбированными слоями длинноцепочечных ПАВ или макромолекул ВМС. Однако для большинства из этих факторов стабилизации количественная зависимость силы отталкивания от расстояния не известна.

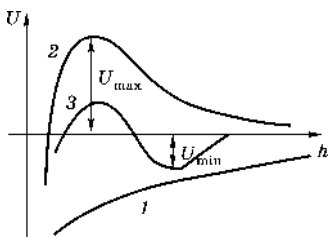


Рис. 41
Потенциальные кривые
взаимодействия частиц
дисперсной фазы

Суммарная энергия взаимодействия. Общая энергия взаимодействия двух частиц дисперсной фазы складывается из межмолекулярной и электростатической составляющих:

$$U = U_{ww} + U_{el}.$$

В зависимости от соотношения энергий притяжения и отталкивания возможны три основных типа потенциальных кривых взаимодействия частиц (т. е. кривых зависимости суммарной энергии взаимодействия частиц от расстояния между их поверхностями) (рис. 41).

1. На суммарной кривой на всех расстояниях преобладают силы притяжения (рисунок 41, кривая 1). В этом слу-

чае любое столкновение между частицами будет заканчиваться их слипанием (коагуляцией).

2. На некоторых расстояниях энергия отталкивания преобладает над энергией притяжения (рисунок 41, кривая 2). Следовательно, для того чтобы произошла коагуляция, необходимо затратить энергию, величина которой не меньше максимальной энергии взаимодействия U_{\max} , или, как говорят, необходимо преодолеть потенциальный барьер. Барьер будет преодолеваться (т. е. частицы будут коагулировать), если кинетическая энергия самих частиц ($E_k = kT$) будет равна или больше U_{\max} . Таким образом, при $U_{\max} \gg kT$ барьер не преодолевается, и, следовательно, такая дисперсная система агрегативно устойчива.

3. На потенциальной кривой есть барьер U_{\max} , а на сравнительно больших расстояниях, где преобладает энергия притяжения, имеется потенциальная яма (вторичный минимум — U_{\min}) (рисунок 41, кривая 3). Если $U_{\min} \gg kT$, то при сближении частицы фиксируются на некоторых расстояниях (h соответствует U_{\min}) друг от друга. Это так называемая дальняя агрегация или коагуляция во вторичном минимуме.

Соотношение между силами притяжения и отталкивания можно регулировать изменением концентрации электролита в дисперсионной среде. При малых концентрациях электролита ДЭС на поверхности частицы «размыт» (имеет большую протяженность), и, следовательно, силы отталкивания имеют большой радиус действия. При таких условиях можно ожидать, что потенциальная кривая взаимодействия частиц будет иметь вид, изображенный на рисунке 41 (кривая 2). Повышение концентрации электролита уменьшает радиус действия сил электростатического отталкивания. Ввиду этого при некоторой концентрации в конечном счете происходит исчезновение потенциального барьера. Это критическая концентрация $C_{\text{кр}}$, при которой $U_{\max} = 0$ и каждое столкновение частиц приводит к слипанию, и наблюдается видимый эффект коагуляции (помутнение или изменение окраски раствора, выпадение осадка и т. д.).

2.2.3. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Гидрофильные коллоиды образуются, как уже упоминалось, самопроизвольно при растворении ВМС и ПАВ в подходящем растворителе. Гидрофобные агрегативно устойчивые золи можно получить двумя различными путями: конденсацией молекул и дроблением более крупных частиц до размеров коллоидной степени в присутствии стабилизаторов (ПАВ, электролиты, ВМС).

К первой группе методов относятся физическая конденсация (замена растворителя), химическая конденсация, т. е. преобразование малорастворимых соединений в условиях, обеспечивающих более высокую скорость образования зародышей кристаллизации по сравнению с ростом кристаллов. Это достигается в пересыщенных или очень разбавленных растворах при небольшом избытке одного из реагентов. К диспергационным методам относятся механическое дробление, физико-химическое диспергирование (пептизация).

Лабораторная работа № 13

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ (КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ)

Цель: научиться получать коллоидные растворы различными методами и определять знак заряда коллоидных частиц; ознакомиться со схемой строения мицелл.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ

МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ (РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ)

Опыт 1. Золь диоксида марганца

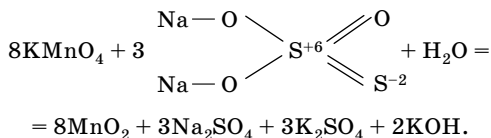
Восстановление соли марганца ведут с помощью аммиака: 5 мл 1,5% -ного раствора KMnO_4 разбавляют водой до 100 мл и нагревают до кипения. В течение примерно 15 мин вводят небольшими порциями (приблизительно по 0,5 мл) 5 мл концентрированного раствора аммиака. Образуется красно-коричневый золь диоксида марганца.

Химическая реакция процесса: $2\text{KMnO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}^{\text{т}} \rightarrow \rightarrow 2\text{MnO}_2 + \text{N}_2 + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Опыт 2. Золь диоксида марганца

Соль марганца восстанавливают тиосульфатом натрия (гипосульфитом). Для этого 5 мл 1,5% -ного раствора KMnO_4 разбавляют водой до 50 мл. В разбавленный раствор вводят по каплям 1,5–2,0 мл 1% -ного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца.

Химизм процесса выражается уравнением

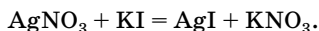


В формуле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сера имеет степень окисления +6 и -2.

**МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ
(РЕАКЦИИ ОБМЕНА)**

Опыт 3. Золь иодида серебра

10 капель 1,7% -ного раствора AgNO_3 разбавляют водой до 100 мл и добавляют по каплям при взбалтывании 1 мл 1,7% -ного раствора KI . Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра по уравнению



Напишите формулу мицеллы золя AgI , если он был получен в избытке KI . Определите заряд коллоидной частицы.

Обратите внимание на опалесценцию — эффект рассеивания света зодем, в результате чего прозрачный коллоидный раствор приобретает голубоватый оттенок.

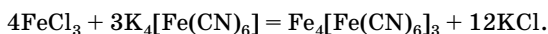
Опыт 4. Золь иодида серебра

10 капель 1,7% -ного раствора KI разбавляют до 100 мл водой и к разбавленному раствору добавляют при взбалтывании 10 капель 1,7% -ного раствора AgNO_3 . Образуется голубоватый опалесцирующий золь иодида серебра. Напишите формулу мицеллы золя AgI , полученного в избытке AgNO_3 . Определите заряд коллоидной частицы.

Опыт 5. Золь берлинской лазури

0,1 мл насыщенного на холоде раствора FeCl_3 разводят в 100 мл воды. В разбавленный раствор вводят при взбалтывании 1 каплю 20% -ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Образуется золь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ — гексацианоферрат (II) железа (III).

Уравнение реакции:



Напишите формулу мицеллы золя $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, полученного в избытке FeCl_3 . Определите заряд коллоидной частицы.

Опыт 6. Золь берлинской лазури

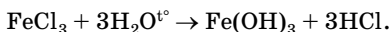
0,5 мл 20% -ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ разбавляют водой до 100 мл. К разбавленному раствору добавляют при взбалтывании каплю насыщенного раствора FeCl_3 . Образуется прозрачный синего цвета золь берлинской лазури.

Напишите формулу мицеллы золя $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, если он получен в избытке $3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Определите заряд коллоидной частицы.

**МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ
(РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА)**

Опыт 7. Золь гидроксида железа (III)

К 100 мл кипящей воды прибавляют 3–4 капли насыщенного раствора FeCl_3 . При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа (III), и появляющиеся молекулы гидроксида железа (III) конденсируются в коллоидные частицы. Образуется золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вишнево-красного цвета по уравнению



Напишите формулу мицеллы золя гидроксида железа (III). Двойной электрический слой образуют ионы Fe^{3+} и Cl^- .

**МЕТОД ФИЗИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ
(ЗАМЕНА РАСТВОРИТЕЛЯ)**

Опыт 8. Золь серы

К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 1 мл насыщенного (без нагревания) раствора серы в ацетоне (из капельницы). Образуется голубовато-белый опалесцирующий (рассеивающий свет) золь серы в воде с отрицательно заряженными частицами.

Опыт 9. Золь канифоли

К 50 мл воды добавляют при взбалтывании 10–15 капель 10% -ного раствора канифоли в этиловом спирте (из капельницы). Образуется золь канифоли в воде с отрицательно заряженными коллоидными частицами.

**МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ДРОБЛЕНИЯ
(ПЕПТИЗАЦИИ)**

Опыт 10. Золь гидроксида алюминия

Гидроксид алюминия получают при взаимодействии хлорида алюминия с карбонатом аммония. Для этого 5 мл 30% -ного раствора AlCl_3 разбавляют водой до 100 мл. К этому раствору

прибавляют по каплям, при энергичном встряхивании, около 3 мл 20%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до тех пор, пока выпадающий осадок гидроксида алюминия не начнет растворяться уже с трудом. При этом образуется бесцветный опалесцирующий золь гидроксида алюминия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ЗАРЯДА ЧАСТИЦ

На листок фильтровальной бумаги нанесите каплю окрашенного золя. После всасывания капли положительно заряженного золя на бумаге образуется окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно; золь с отрицательно заряженными частицами образует равномерно окрашенное пятно.

Определить знак заряда неокрашенного золя можно с помощью цинковой и медной пластинок, соединенных между собой проводником. При погружении в раствор образуется гальванический элемент. Положительно заряженные частицы будут накапливаться на цинковой пластинке, отрицательно заряженные — на медной.

НАБЛЮДЕНИЕ СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Золь налейте в стеклянную кювету (ячейку с плоскопараллельными стенками). Пропустите через нее световой луч от проекционного фонаря. Наблюдайте сбоку светорассеяние (конус Тиндала). Прделайте тот же опыт с чистой водой.

Лабораторная работа № 14

КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Цель: освоить методику коагуляции; определить порог коагуляции золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ разными электролитами; сравнить коагулирующую способность электролитов в зависимости от заряда коагулирующего иона.

Приборы и реактивы: бюретка; набор пробирок и пипеток; золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$; растворы электролитов (0,0005 М раствор $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,005 М раствор K_2SO_4 ; 3 М раствор KCl).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Коагулирующая способность электролита характеризуется **порогом коагуляции** γ , т. е. минимальной концентрацией электролита в золе, вызывающей его коагуляцию. Порог коагуляции зависит от валентности коагулирующего иона. Эта зависимость выражается **правилом значности** (правилом Шульце —

Гарди): из двух ионов электролита коагулирующим действием обладает тот, знак которого противоположен знаку заряда коллоидных частиц (противоион), причем это действие тем сильнее, чем выше валентность коагулирующего иона.

Более строгую количественную связь между порогом коагуляции и валентностью иона выражает **правило Дерягина — Ландау**, из которого вытекает следующее соотношение порогов:

$$\gamma_z^1 : \gamma_z^2 : \gamma_z^3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 729 : 64 : 1.$$

Рассчитанные по данному правилу значения порога коагуляции не всегда совпадают с экспериментальными значениями вследствие того, что на коагулирующее действие ионов оказывает влияние не только валентность, но и такие факторы, как специфическая адсорбция, ионный обмен, значение ξ -потенциала, которые не учитываются в уравнении Дерягина — Ландау.

Следует также отметить, что начало коагуляции может быть определено по разным признакам: изменению окраски золя, появлению мути, началу выпадения дисперсной фазы в осадок и т. д. Появление этих признаков не всегда совпадает по времени. Поэтому пороги коагуляции можно сравнивать только в том случае, если они определены при одинаковых условиях и по одному критерию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опыта используют золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$, приготовленный следующим способом: 150 мл дистиллированной воды нагревают до кипения, затем небольшой струей вливают в воду 5 мл насыщенного раствора FeCl_3 . Полученный золь охлаждают под крапом до комнатной температуры, после чего фильтруют через смоченный дистиллированной водой фильтр. Золь должен казаться прозрачным в проходящем свете.

Готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут шесть пробирок, отмеряют пипеткой и наливают в пробирки 5; 4; 3; 2; 1; 0,5 мл раствора электролита. Добавляют дистиллированной воды до объема 5 мл. Затем в каждую пробирку приливают по 5 мл золя. Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин для прохождения явной коагуляции. Через 30 мин отмечают коагуляцию, сравнивая с контрольной пробиркой (5 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + 5 мл воды). Данные записывают в таблицу 20, отмечая коагуляцию знаком плюс, а отсутствие коагуляции — знаком минус.

Т а б л и ц а 20

Результаты исследования коагуляции золей электролитами

| | Коагулятор | | Порог γ , ммоль/л | Номер пробирки | | | | | |
|--------------|---|-----|-----------------------------|----------------|---|---|---|---|-----|
| | электролит | ион | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | 3,0 М KCl | | | | | | | | |
| | 0,005 М K ₂ SO ₄ | | | | | | | | |
| | 0,0005 М K ₃ [Fe(CN) ₆] | | | | | | | | |
| Объем, мл | дистиллированной воды | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 4,5 |
| | раствора электролита | | | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0,5 |
| | золя гидрата окиси железа | | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

Таким образом, определяют количество 3 М раствора KCl, 0,005 М раствора K₂SO₄ и 0,0005 М раствора K₃[Fe(CN)₆], необходимое для начала коагуляции золя, отмечая одинаковое «помутнение».

Рассчитывают порог коагуляции в миллимолях электролита на литр золя (ммоль/л) по формуле

$$\gamma = CV \cdot 100,$$

где C — молярная концентрация раствора электролита, моль/л; V — минимальное число миллилитров этого электролита, достаточное для коагуляции 10 мл золя.

Сопоставляют полученные данные с правилом значности Шульца — Гарди.

Лабораторная работа № 15

КОЛЛОИДНАЯ ЗАЩИТА

Цель: освоить метод коллоидной защиты; определить защитное число и выяснить влияние природы защитных веществ на их стабилизирующее действие.

Приборы и реактивы: бюретки; набор пробирок, пипеток и колб; золь гидрата окиси железа Fe(OH)₃; коагулятор (0,005 М K₂SO₄); защитные вещества: желатин, препарат ОС-20 (оксиэтилированный алифатический спирт).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

При добавлении к лиофобным коллоидным системам очень небольших объемов растворов ВМС происходит явление коллоидной защиты, т. е. значительное повышение устойчивости

золей, которое проявляется в том, что снижается их чувствительность к действию электролитов или других дестабилизирующих факторов — механическому перемешиванию, нагреванию и т. д. Причина коллоидной защиты заключается в адсорбции ВМС на поверхности лиофобных коллоидных частиц. Адсорбирующиеся макромолекулы, содержащие полярные группы и поэтому хорошо гидратирующиеся, образуют вокруг частиц достаточно мощные гидратные оболочки, которые препятствуют слипанию частиц. Эти адсорбционно-гидратные слои благодаря большим размерам макромолекул имеют значительную толщину и не позволяют частицам сблизиться на те малые расстояния, где действует интенсивное молекулярное притяжение (структурно-механическая и стерическая стабилизация).

Кроме того, если в макромолекулах защитного вещества имеются ионогенные группы, то адсорбция таких молекул может привести к повышению заряда коллоидных частиц, а следовательно, и к усилению их электростатического отталкивания.

Явление коллоидной защиты обычно связано с применением ВМС. Однако оно может происходить при добавлении к золю и других стабилизирующих агентов, например ПАВ неионогенного типа.

Стабилизирующее действие вещества характеризуется защитным числом, т. е. минимальной массой вещества (мг), которая необходима для защиты 10 мл золя от коагуляции при введении раствора электролита в пороговой концентрации. Ясно, что действие защитного вещества зависит от его природы — лиофильности, сродства к дисперсной фазе, строения и свойств молекул и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Готовят 0,5% -ные растворы защитных веществ. Для этого взвешивают навеску вещества (0,5 г) и вносят ее в 100 мл дистиллированной воды. При растворении желатина смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 15–20 мин для набухания и удаления примесей, затем осторожно сливают раствор над гелем. Снова наливают воду и растворяют при перемешивании, нагревая на водяной бане (воду в бане не следует доводить до кипения). Неионогенное ПАВ (ОС-20) растворяют на водяной бане без предварительного набухания.

В случае применения того же золя, что и в лабораторной работе № 12, можно использовать уже определенное значение порога коагуляции для K_2SO_4 . Либо определяют его значение непосредственно перед проведением коллоидной защиты (по-

концентрации стабилизатора в растворе, можно рассчитать защитное число по формуле

$$\gamma = CV \cdot 10, \text{ мг/10 мл золя,}$$

где C — молярная концентрация защитного вещества в растворе, моль/л; V — объем раствора, необходимый для защиты от коагуляции, мл.

Определив защитные числа для разных стабилизирующих веществ, сопоставляют полученные результаты и записывают соответствующие выводы о влиянии природы защитных веществ на их стабилизирующее действие.

Лабораторная работа № 16

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА

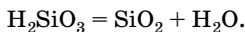
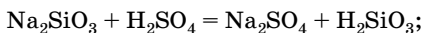
Цель: изучить способы получения гидрогеля кремнезема; проследить влияние pH среды и концентрации SiO_2 на время застудневания золя.

Приборы и реактивы: индикаторная бумага; пипетки на 10 мл; секундомер; стаканы химические вместимостью 100 мл; палочки стеклянные; пробирки; раствор жидкого стекла 1,25 н.; раствор серной кислоты 1,5 н.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Гидрогель кремнезема (или силикагидрогель) представляет собой дисперсную систему Ж/Т, в которой дисперсионная среда состоит из коагулированных частиц SiO_2 , образующих пространственную сетку-каркас. Дисперсная фаза — вода, заполняющая ячейки в сетке-каркасе. При высушивании гидрогеля получают силикагель — оксид кремния, содержащий небольшое количество воды в виде гидроксильных групп, связанных с атомами кремния на поверхности.

При производстве силикагидрогеля сначала получают силиказоль, который затем желатинизируется. Наиболее удобный и доступный способ получения золя SiO_2 заключается в прилипании соляной или серной кислоты к раствору силиката натрия:



Строение мицеллы золя SiO_2 выражается формулой



Устойчивость золя SiO_2 в кислой среде обусловлена наличием структурированных слоев воды у поверхности частиц, а в щелочной области — наличием заряда и ДЭС на поверхности частиц. При потери устойчивости частицы золя коагулируют, образуя сетку-каркас, и золь превращается в гель. Этот процесс называется **желатинированием** или **гелеобразованием**.

Время желатинирования золя и образования силикагидрогеля зависит от условий его приготовления — значения pH, концентрации SiO_2 , температуры, содержания электролита. Золь наиболее устойчив в очень кислой среде ($\text{pH} < 2$), когда стабильность определяется только отталкиванием гидратных оболочек на поверхности частиц SiO_2 . С ростом pH происходят дегидратация поверхности и появление заряда в результате диссоциации поверхностных групп $\equiv \text{SiOH}$. При этом устойчивость золя снижается, а затем снова возрастает. Скорость гелеобразования максимальна при $\text{pH} = 5-7$ в отсутствие электролитов. При $\text{pH} > 7,5$ в отсутствие электролитов золь устойчив в результате электростатической составляющей отталкивания.

Присутствие электролита (например, Na_2SO_4 , который образуется параллельно с H_2SiO_3) снижает устойчивость золя в щелочной области за счет сжатия ДЭС на поверхности частиц.

С другой стороны, чем больше концентрация дисперсной фазы, тем легче образуются пространственные структуры. Силикагидрогель образуется при содержании в золе 3–6% SiO_2 . А с повышением температуры этот процесс, как правило, затрудняется, так как нагревание увеличивает кинетическое движение частиц, ослабляя связи между ними.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В семь стаканов наливают 1,5 н. раствор серной кислоты в количествах, указанных в таблице 22.

В каждый стакан приливают по 5 мл 1,25 н. раствора жидкого стекла (в каждый последующий стакан — через 1 мин).

Таблица 22

Время застудневания золя в зависимости от pH среды

| Параметры / № стакана | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Объем 1,5 н. H_2SO_4 , мл | 2,0 | 2,5 | 2,7 | 3,0 | 3,2 | 3,5 | 4,0 |
| pH золя | | | | | | | |
| Время приливания жидкого стекла | | | | | | | |
| Время застудневания τ , с | | | | | | | |

Таблица 23

Время застудневания золя в зависимости от концентрации SiO_2

| Параметры / № стакана | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Объем воды, прибавленной к H_2SO_4 , мл | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Относительная концентрация SiO_2 в золе | | | | | | | |
| Время застудневания τ , с | | | | | | | |

Перемешивая палочкой раствор жидкого стекла, быстро выливают его в стакан с серной кислотой и сразу включают секундомер. Значение pH золя определяют с помощью индикаторной бумаги. Значение pH и время застудневания каждой порции заносят в таблицу. За окончание застудневания принимают состояние золя, при котором он не вытекает из наклоненного стакана. По полученным данным строят график зависимости времени застудневания τ от pH среды.

Выбрав золь с наименьшим временем застудневания, в 7 пробирок отбирают по 5 мл 1,25 н. раствора жидкого стекла. В семь стаканов наливают 1,5 н. H_2SO_4 в количестве, соответствующем тому значению pH, для которого время застудневания оказалось наименьшим. В шести стаканах серную кислоту разбавляют водой, вливая ее соответственно по 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл. Поочередно вливают в полученные растворы, перемешивая, раствор жидкого стекла. Запускают секундомер, измеряют время застудневания. Рассчитывают относительную концентрацию SiO_2 в полученных золях, приняв концентрацию в неразбавленном водой золе за единицу. Относительная концентрация:

$$C_{\text{отн}}(\text{SiO}_2) = \frac{5 + V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{5 + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — объем раствора кислоты, мл; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем воды, прибавленной к H_2SO_4 , мл.

Заполняют таблицу 23.

Строят график зависимости времени застудневания от относительной концентрации SiO_2 .

Контрольные вопросы

1. Что такое дисперсная система? Приведите примеры дисперсных систем.
2. Что такое дисперсная фаза и дисперсионная среда?

3. Каковы особенности высокодисперсного (коллоидного) состояния?
4. Перечислите характерные свойства дисперсных систем.
5. Охарактеризуйте типы устойчивости дисперсных систем — кинетическую и агрегативную. В чем сущность теории ДЛФО?
6. Назовите механизмы нарушения устойчивости дисперсных систем.
7. Опишите механизм образования ДЭС на поверхности частиц золя.
8. Что такое мицелла? Опишите строение мицеллы в золе AgCl , полученном в избытке AgNO_3 .
9. Перечислите методы получения дисперсных систем.

2.3. ЭМУЛЬСИИ

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая из двух нерастворимых друг в друге жидкостей, одна из которых раздроблена и называется **дисперсной фазой**, другая фаза непрерывная и называется **дисперсионной средой**. Наибольшее распространение получили эмульсии, в которых одной из фаз является вода. Вторую, неполярную фазу (бензол, толуол, керосин, минеральные и растительные масла) в эмульсиях называют маслом. Дисперсии масла в воде (М/В) называют прямыми эмульсиями, например смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ), битумная эмульсия, молоко, сливки, майонез, различные косметические кремы и т. д., а воды в масле (В/М) — обратными эмульсиями, например топливные и нефтяные эмульсии и т. д.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии подразделяют на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные (полиэдрические, или гелевые).

Разбавленные эмульсии содержат до 0,1 объемных % дисперсной фазы и являются обычно высокодисперсными, диаметр их капелек составляет $\sim 10^{-5}$ см, т. е. они имеют коллоидные размеры. Капельки несут на себе заряд и обнаруживают электрофоретическую подвижность; под

действием электролита они способны к коалесценции (слиянию капель).

К концентрированным относятся эмульсии, в которых содержание дисперсной фазы велико (вплоть до 74%), а капельки монодисперсной эмульсии еще могут иметь сферическую форму и не деформируются при плотной гексагональной упаковке. Концентрированные эмульсии чаще всего получают методом диспергирования, размер их капелек 0,1–1 мкм и более.

К высококонцентрированным относятся эмульсии с содержанием дисперсной фазы более 74 объемных % (в некоторых условиях — до 99 объемных %). Отличительной особенностью таких эмульсий является взаимное деформирование капелек дисперсной фазы, в результате чего они приобретают форму многогранников (полиэдров), разделенных тонкими прослойками среды. Как и другие лиофобные дисперсные системы, эмульсии термодинамически неустойчивы ($\Delta G_g^0 > 0$, где ΔG_g^0 — приращение энергии Гиббса при эмульгировании).

Несмотря на это, эмульсии могут быть кинетически устойчивыми, не изменяясь заметно в течение длительного времени (например, несколько лет).

В связи с этим различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. **Седиментационной устойчивостью** называют способность частиц дисперсной фазы оставаться во взвешенном состоянии (не оседать и не всплывать). **Агрегативная устойчивость** — это способность частиц не сливаться и не слипаться.

Вследствие плотной упаковки высококонцентрированные эмульсии не способны к седиментации, а их структурно-механические свойства сходны со свойствами эластичного твердого тела.

Агрегативная неустойчивость эмульсий приводит к тому, что капельки сливаются друг с другом, т. е. происходит их коалесценция, и в итоге эмульсия может разделиться на два слоя, один из которых соответствует жидкости, образующей в системе дисперсионную среду, другой — жидкости, являющейся дисперсной фазой.

Кроме того, в полидисперсных эмульсиях, содержащих очень маленькие капли, как и в пене, происходит диффузионный перенос вещества от малых капель к более крупным.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью расслоения эмульсии, либо продолжительностью существования — временем жизни — отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

В качестве стабилизаторов эмульсий, которые в этом случае называют эмульгаторами, применяют поверхностно-активные вещества, высокомолекулярные соединения и порошки.

Эмульсии получают механическим диспергированием дисперсной фазы в дисперсионной среде в присутствии соответствующего эмульгатора. Для диспергирования эмульгируемые жидкости сильно перемешивают, встряхивают или подвергают вибрационному воздействию. Иногда полученные грубодисперсные эмульсии подвергают гомогенизированию, заключающемуся в продавливании капелек грубой эмульсии через малые отверстия под большим давлением. Эмульсии, подвергшиеся гомогенизации, седиментационно более устойчивы, чем негомогенизированные.

Тип эмульсии, возникающей при механическом диспергировании, зависит от соотношения объемов жидкостей и стабилизирующей способности эмульгатора по отношению к данному типу эмульсии.

Жидкость, содержащаяся в большем количестве, стремится стать дисперсионной средой. Если объемы обеих фаз приблизительно одинаковы, то могут получаться обе эмульсии (обратная и прямая), но выживает из них та, которая имеет значительно большую устойчивость, что определяется природой эмульгатора. Способность эмульгатора обеспечивать высокую устойчивость эмульсии того или другого типа определяется строением молекул ПАВ и энергией их взаимодействия с водой и маслом.

Хорошими стабилизаторами эмульсий прямого типа являются ПАВ с сильной полярной группой и длинным углеводородным радикалом ($n_{\text{CH}_2} = 12-16$ метиленовых групп). Обратные эмульсии стабилизируются молекулами ПАВ с менее сильной (менее гидратированной) полярной группой и более развитой углеводородной цепью ($n_{\text{CH}_2} = 18-20$ или несколько углеводородных радикалов). Эта закономерность наводит на мысль о существовании некоторого оптимального соотношения гидрофильных и липофильных (гидрофобных) свойств дифильных молекул ПАВ, что необходимо для стабилизирующего действия ПАВ.

Гидрофильные свойства гомологического ряда ПАВ определяются взаимодействием полярной группы с водой, а липофильные — взаимодействием неполярной (углеводородной) цепи переменной длины с маслом.

Для хорошего эмульгирующего действия необходима некоторая сбалансированность полярной и аполярной частей. Роль энергетики взаимодействия молекул ПАВ с жидкими фазами отражается известным эмпирическим правилом Банкрофта. В соответствии с ним при эмульгировании дисперсионной средой становится жидкость, в которой молекулы ПАВ лучше растворимы. Хотя это правило имеет как термодинамическое, так и кинетическое обоснование, оно часто не выполняется не только при одинаковой растворимости ПАВ в обеих фазах, но и при преимущественной растворимости в одной из фаз. Например, устойчивые эмульсии типа М/В получаются из различных неионогенных маслорастворимых ПАВ (при ничтожно малой растворимости в воде).

Для количественного описания относительной эффективности гетерополярных частей ПАВ в различных коллоидно-поверхностных явлениях (и в особенности в процессах эмульгирования) широко используется характеристика, называемая **гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ)**. Большое распространение получила эмпирическая система чисел ГЛБ Гриффина, однако физическая основа этой классификации является сомнительной. Более общей кон-

цепцией ГЛБ является энергетическое выражение, предложенное П. М. Кругляковым и названное гидрофильно-олеофильным соотношением (ГОС). Оно может быть выражено через работы переноса полярной и неполярной частей молекулы из одной фазы в другую или через энергии (работы) адсорбции ПАВ из углеводородной (W_M) и из водной (W_B) фаз на поверхность раздела вода/масло и определено по формуле

$$\text{ГОС} = \frac{W_M}{W_B} = 1 + \frac{RT \ln K_{BM}}{W_B}, \quad (2.28)$$

где K_{BM} — коэффициент распределения ПАВ между водой и маслом; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная.

Для мицеллообразующих (в водной и неводной фазах) ПАВ экспериментально установлено, что в области $\text{ГОС} = 0,65\text{--}0,95$ могут быть получены устойчивые эмульсии обоих типов. При $\text{ГОС} > 0,95$ неустойчивы обратные эмульсии, а при $\text{ГОС} < 0,65$ — прямые эмульсии.

Влияние ГЛБ на устойчивость очень наглядно проявляется в случае стабилизации эмульсии сферическими частицами твердого эмульгатора. Стабилизация твердыми частицами возможна только при ограниченном избирательном их смачивании, т. е. при краевом угле θ более нуля, но меньше 180° . При этом размер частиц должен быть малым (по сравнению с размером капель). Частицы, которые лучше смачиваются водой ($0^\circ < \theta < 90^\circ$), стабилизируют эмульсии М/В, а более гидрофобные частицы, которые лучше смачиваются маслом ($90^\circ < \theta < 180^\circ$), стабилизируют обратные эмульсии. Причины этого становятся понятными из рассмотрения рисунка 42.

Если капли воды покрыты слоем гидрофобного порошка (графит или уголь), то большая часть твердой частицы находится в неводной среде; поэтому сближение капель не приводит к непосредственному контакту водной фазы.

Для того чтобы произошла коалесценция, необходимо удалить несколько частиц с поверхности раздела или

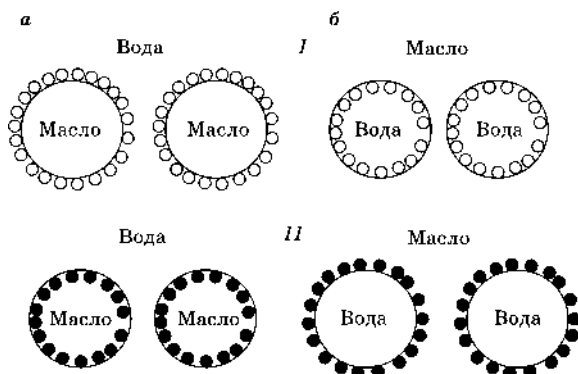


Рис. 42

Схема стабилизации эмульсий твердыми эмульгаторами:

a — капли масла в воде; *б* — капли воды в масле; *I* — гидрофильный эмульгатор (каолин); *II* — гидрофобный эмульгатор (сажа).

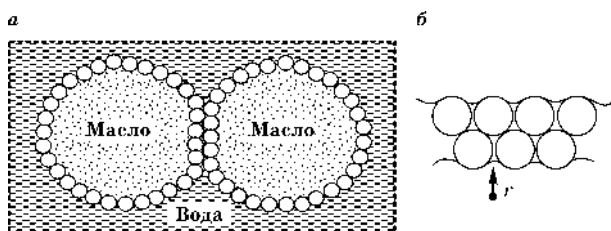


Рис. 43

Модель эмульсионной пленки, стабилизированной твердыми частицами:

a — образование пленки при деформации капель; *б* — возникновение менисков вода/масло при утончении пленки; *r* — радиус кривизны мениска.

дисперсионную среду из разделяющей пленки под действием капиллярного давления. Поэтому при малых краевых углах, измеряемых в водной фазе ($\theta \approx 20-30^\circ$), устойчивость прямых эмульсий определяется энергией «закрепления частиц» на поверхности (перенос частиц с поверхности в водную фазу), а при углах, близких к 90° , — величиной капиллярного давления, возникающего в поровом пространстве между адсорбционными слоями частиц на противоположных сторонах пленки при ее утончении (рис. 43).

Таким образом, энергия, необходимая для того, чтобы произошла коалесценция, зависит от краевого угла и межфазного натяжения. Для твердых частиц сферической формы гидрофильно-липофильный баланс можно выразить в виде отношения работ переноса частицы с поверхности раздела в каждую из жидких фаз:

$$\text{ГОС} = \frac{\pi R^2 \sigma_{\text{МВ}} (1 + \cos \theta)^2}{\pi R^2 \sigma_{\text{МВ}} (1 - \cos \theta)^2} = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right)^2, \quad (2.29)$$

где R — радиус частицы; $\sigma_{\text{МВ}}$ — межфазное натяжение; θ — краевой угол (угол смачивания).

Типичная картина зависимости устойчивости эмульсии от краевого угла (и ГОС) приведена на рисунке 44.

Видно, что при ГОС > 1 образуются прямые устойчивые эмульсии, а при ГОС < 1 — обратные. В узкой области ГОС, близкой к единице ($\theta \approx 90^\circ$), возможно образование как прямых, так и обратных устойчивых эмульсий.

Особенно наглядно влияние ГЛБ (или ГОС) на тип и устойчивость эмульсии проявляется в явлении обращения фаз эмульсии, когда дисперсная фаза и дисперсионная среда под влиянием внешних факторов меняются ролями, — явление обращения фаз в эмульсиях.

Часто в производственных условиях стоит задача не получения, а разрушения эмульсий. Эмульсии типа М/В, полученные с помощью ионогенных эмульгаторов, обычно разрушают введением в систему электролитов с поливалентными ионами или изменением рН раствора. Механизм деэмульгирующего действия связан в этом случае с образованием менее растворимых в воде соединений, что равнозначно переводу эмульгатора в неактивную форму.

Эмульсии, стабилизированные неионогенными ПАВ, разрушаются гораздо труднее, поскольку такие ПАВ мало чувствительны к действию электролитов. Такие эмульсии

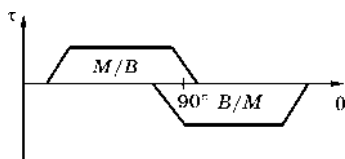


Рис. 44
Зависимость устойчивости эмульсии от краевого угла

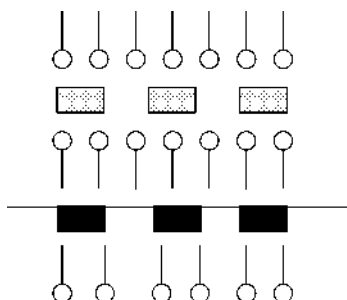
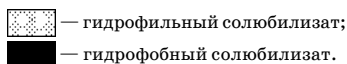


Рис. 45

Схематическое изображение солюбилизации при высоких концентрациях ПАВ:



можно разрушить нагреванием, поскольку повышение температуры вызывает десорбцию молекул неионогенных ПАВ с капелек эмульсии или дегидратацию полярной части молекулы неионогенного стабилизатора.

Кроме обычных эмульсий в системе, состоящей из ПАВ, органической фазы и воды, при высоких концентрациях ПАВ и определенном ГОС могут возникать микроэмульсии.

Различают микроэмульсии прямого типа (мицеллярный водный раствор с солюбилизированным маслом), обратного типа (мицеллярный органический раствор с солюбилизированной водной фазой) и микроэмульсионную фазу ПАВ (средняя фаза) с большим содержанием воды и масла, которая может находиться в равновесии с водной и органической фазами (рис. 45).

Одним из наиболее интересных и технологически важных свойств микроэмульсий является очень низкое межфазное натяжение (10^{-2} – 10^{-4} мН/м) на границе раздела микроэмульсий с водной (или неводной) фазой.

Микроэмульсии получают обычно из смеси мицеллярного ПАВ и другого низкомолекулярного и более гидрофобного соединения (спирты, жирные кислоты и др.). Микроэмульсии могут быть также получены из смеси двух мицеллярных ПАВ.

Среднефазная микроэмульсия в системе «вода — масло — ПАВ» возникает при определенном ГОС; причем ее возникновение приводит к обеднению водной и органической фаз поверхностно-активным веществом и, соответственно, к разрушению обоих типов эмульсий — М/В и В/М. На этом основано разрушение прямых устойчивых эмульсий смазочно-охлаждающих жидкостей.

*Лабораторная работа № 17***ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ
И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

Цель: изучить способы получения и разрушения эмульсий, а также установить влияние типа стабилизаторов на устойчивость эмульсий.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ**Опыт 1. Получение, стабилизация и разрушение эмульсий**

В пробирки с притертой пробкой налейте по 10 мл воды и по 3 мл керосина (бензола), окрашенного суданом III. В первую пробирку налейте 1 мл воды, а во вторую — 1 мл 2% -ного раствора олеата натрия. Энергично встряхните обе пробирки в течение 30–45 с и поставьте в штатив, наблюдайте за эмульсиями. Какую роль выполняет олеат натрия? Содержимое пробирки с устойчивой эмульсией разлейте в две пробирки и в одну из них добавьте 4–5 капель концентрированной хлороводородной кислоты. Что произошло? Какой из стабилизаторов — олеиновая кислота или олеат натрия — является лучшим стабилизатором?

Опыт 2. Получение прямой и обратной эмульсий

Налейте в пробирку 5 мл 0,2% -ного раствора твина в керосине с добавленным по каплям 1 н. раствором NaCl. Получите обратную эмульсию, доведя общий объем системы до 10 мл. Разделите эмульсию на две части. К одной части добавьте 1 мл 2% -ного раствора олеата натрия или ОП-10 и энергично потрясите, добиваясь превращения обратной эмульсии в прямую, о чем будет свидетельствовать образование пены над слоем эмульсии. Проверьте тип эмульсии красителем, для этого в обратную эмульсию добавьте несколько капель керосина, окрашенного суданом, а в прямую эмульсию — несколько капель раствора метиленовой сини.

Опыт 3. Влияние концентрации стабилизатора на устойчивость эмульсий

Налейте в две пробирки с притертыми крышками по 5 мл 2% -ного и 0,2% -ного раствора олеата натрия (ОП-10), добавьте по 5 мл толуола, окрашенного суданом III, и энергично потрясите в течение 30–45 с. Поставьте пробирки в штатив, наблюдайте за расслоением эмульсии. В какой из пробирок эмульсия более устойчива?

Опыт 4. Стабилизация эмульсий порошками

В пробирку с притертой пробкой налейте 5 мл толуола, 2,5 мл дистиллированной воды, добавьте 0,25 г тонкоизмельченного

угля и энергично потрясите в течение 30–60 с. Образуется эмульсия воды в толуоле, так как уголь избирательно смачивается толуолом. В пробирку с притертой пробкой налейте 5 мл толуола, 2,5 мл дистиллированной воды, добавьте 0,25 г тонкоизмельченного порошка гипса (мела) и энергично потрясите 30–60 с. Образуется эмульсия воды в толуоле, так как гипс (мел) избирательно смачивается водой. Определите типы обеих эмульсий по электропроводности.

Опыт 5. Получение предельной эмульсии

В пробирку вместимостью 25 мл с притертой крышкой поместите 1 мл 10% -ного раствора олеата натрия. Встряхните пробирку до получения пены. В полученную пену по каплям добавляйте из бюретки керосин, все время встряхивая, до тех пор, пока последняя добавка (не более 1 мл) не перестанет эмульгироваться и не будет оставаться в виде слоя керосина сверху эмульсии. Рассчитайте предельный объем жидкости, эмульгированный 1 мл раствора эмульгатора:

$$V\% = [V/(V + 1)] \cdot 100\%.$$

Опыт 6. Разрушение эмульсий фазой ПАВ

В цилиндре на 100 мл смешайте равные объемы (по 25 мл) дизельного топлива, содержащего 13% (об.) ОП-4, и водного раствора электролита, содержащего 3% (масс.) NaCl и 11% (масс.) CaCl₂. Наблюдайте разделение системы на три фазы. Запишите объемы всех трех фаз. Приготовьте 3% -ную эмульсию дизельного топлива, для этого к 25 мл 1% -ного водного раствора ОП-7 добавьте 1,5 мл дизельного топлива и энергично встряхните. Затем добавляйте — порциями по 1,5–2 мл — в полученную трехфазную систему эмульсию. Наблюдайте, что происходит со средней фазой. Отметьте объем эмульсии, при которой происходит разрушение трехфазной системы и переход ее в двухфазную. Рассчитайте поглотительную способность третьей фазы (Π):

$$\Pi = \frac{V_{\text{эм}}}{V_{\text{фаза}}} \cdot 100\%,$$

где $V_{\text{эм}}$ — объем эмульсии, вызвавший разрушение фазы; $V_{\text{фаза}}$ — объем средней фазы в начале опыта.

Контрольные вопросы

1. Какая дисперсная система называется эмульсией?
2. Эмульсии прямые и обратные: дайте определение, приведите примеры.
3. Назовите виды устойчивости дисперсных систем.

4. Укажите типы стабилизаторов эмульсий. Какие стабилизаторы использовались в данной лабораторной работе?
5. Какие ПАВ (какие порошки) стабилизируют прямые эмульсии, обратные эмульсии? Почему?
6. Расскажите о способах получения эмульсий.
7. Назовите способы разрушения эмульсий.

2.4. ПЕНЫ

Пены широко применяются в различных отраслях промышленности, причем в зависимости от назначения к ним предъявляют различные требования. Кроме ставших уже традиционными применений (флотация, пожаротушение, очистка сточных вод) пена используется теперь в процессах поверхностного разделения (пенное фракционирование, ионная флотация), улавливания пыли и очистки трубопроводов, изоляции взрывоопасных газов и защиты грунтов от промерзания, утилизации масляных загрязнений сжиганием в пене и т. д.

С другой стороны, часто пена является нежелательной в различных технологических процессах, и необходимы специальные эффективные методы борьбы с пенообразованием.

Пена представляет собой дисперсную систему, состоящую из пузырьков газа, разделенных слоем жидкости. Если объемная доля газа мала и отдельные пузырьки не связаны друг с другом, то такая дисперсная система называется «шаровой» пеной или эмульсией газа в жидкости. Примерами газовой эмульсии являются газированная вода, шипучие вина, содержащие пузырьки диоксида углерода. Газовые эмульсии седиментационно чрезвычайно неустойчивы вследствие большой разницы плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, и по свойствам они ближе к разбавленным эмульсиям. С увеличением объемной доли газа пузырьки соприкасаются и в зависимости от вида и концентрации ПАВ либо лопаются, либо приобретают полиэдрическую (многогранную) форму. Пена, состоящая из газовых многогранников, называется полиэдрической пеной.

Пены — грубодисперсные системы, в них размер пузырьков имеет порядок от 10^{-2} до 10^{-1} см и более.

Причиной неустойчивости пен является их избыточная энергия Гиббса. Неустойчивость проявляется в том, что с момента образования пены в ней протекают процессы, приводящие к выделению жидкости и газа (вытекание жидкости из пленок в каналы Плато — Гиббса и из пены в окружающую среду и уменьшение объема пены в целом).

Агрегативная устойчивость полиэдрических пен (способность сохранять неизменными размер и форму пузырьков и объем системы в целом) в значительной мере определяется свойствами тонких жидких пленок, разделяющих пузырьки газа. Изучение разнообразных физико-химических свойств тонких пленок в самих пенах в большинстве случаев оказывается чрезвычайно трудным.

Прямые и точные измерения разнообразных параметров — толщины, краевых углов и т. д. — можно сделать в модельных (свободных) пенных пленках.

Благодаря исследованиям свободных пленок, особенно микроскопических, достигнут существенный прогресс в понимании различных процессов и явлений, протекающих в тонких пленках.

Структура пен определяется соотношением объемов газа и жидкости в них, степенью полидисперсности и способом упаковки пузырьков. Условием полиэдричности, когда кривизна каналов Плато — Гиббса в одном из направлений (вдоль длины) полностью исчезает, является требование $r/R \ll 1$ (где r — радиус кривизны канала; R — эквивалентный (по объему) радиус пузырька). В полиэдрической пене отдельные пузырьки разделены тонкими жидкими пленками, толщина которых зависит от кратности пены, вида пенообразователя, концентрации электролита и ряда других факторов (температура, реологические свойства адсорбционных слоев и т. д.).

Для различных расчетов при определении электропроводности, дисперсности и исследовании синерезиса чаще всего в качестве модельной ячейки применяют пентагональный додекаэдр.

Пену получают из растворов ПАВ, называемых в этом случае пенообразователями, встряхиванием в закрытом сосуде, механическим диспергированием воздуха в растворе, продуванием газа через пористые перегородки в раствор или через смоченные раствором сетки и другими способами.

Различают статическую и динамическую пену, если она получена продуванием. Динамической называют такую пену, которая существует при непрерывном ее пополнении, т. е. в условиях, когда скорости ее разрушения и получения одинаковы.

Основными структурными параметрами полиэдрической пены являются:

- объем (или высота, если площадь поперечного сечения постоянная);
- дисперсность, характеризуемая функцией распределения пузырьков по размерам, удельной поверхностью или средним размером пузырьков;
- кратность (отношение объема пены к объему жидкости);
- распределение жидкости между пленками и каналами Плато — Гиббса.

Соотношение между количеством дисперсионной среды и дисперсной фазы в пене определяется ее кратностью n , которая равна отношению объема пены V_F к объему жидкости V_L , содержащейся в ней:

$$n = \frac{V_F}{V_L} = \frac{V_G + V_L}{V_L} = \frac{V_G}{V_L} + 1, \quad (2.30)$$

где V_G — объем газа, содержащегося в пене.

Разработаны методы получения высокократных пен, которые позволяют создать пены с кратностью 1000–10 000, т. е. содержание дисперсной фазы в таких пенах составляет 99,9–99,99%.

В соответствии с минимумом свободной энергии Плато определил, что на одном жидком ребре ячейки, названном впоследствии каналом Плато — Гиббса, сходятся три пленки, углы между которыми равны 120° , и что в одной точке могут сходиться только четыре ребра (см. рис. 46).



Рис. 46
Поперечное
сечение
канала

Если в качестве модели пенной ячейки использовать пентагональный додекаэдр, то кратность полиэдрической пены будет выражаться через параметры элементарной ячейки уравнением

$$n = \frac{V_F}{V_L} = \frac{V_F}{V_f + V_b} = \frac{7,66a^3}{10,5a^2h + 1,6ar^2}, \quad (2.31)$$

где V_F — объем пенного пузырька, объем додекаэдра; V_f — объем жидкости в пленках; V_b — объем жидкости в каналах; a — размер ребра полиэдра; h — толщина пленки; r — радиус кривизны канала Плато — Гиббса.

При условии, что вся жидкость в пене находится в каналах, т. е. $10,5ah \ll 1,6r^2$, из уравнения (2.31) получим

$$n = \frac{7,66a^3}{1,6ar^2} = 4,8 \frac{a^2}{r^2}. \quad (2.32)$$

Если вся жидкость находится в пленках, т. е. $10,5ah \gg 1,6r^2$, то из уравнения (2.31) имеем

$$n = 0,73 \frac{a}{h}. \quad (2.33)$$

Устойчивость (время жизни) пены зависит от многих факторов: дисперсности пузырьков, свойств пленок, давления в каналах Плато — Гиббса и др.

Разрушение пены складывается из трех основных процессов, протекающих, как правило, одновременно, причем на том или ином этапе каждый из них может быть преобладающим:

- вытекание жидкости;
- диффузионный перенос газа;
- коалесценция.

В момент получения пена обычно содержит избыточное по сравнению с гидростатически равновесным количество жидкости, поэтому из пен происходит выделение жидкости (синерезис). Избыточная жидкость из пленок пены вытекает в каналы и далее по каналам стекает в нижние слои пены под действием гравитационной силы до тех

пор, пока градиент капиллярного давления не уравнивает действие силы тяжести ($dP_{\sigma}/dl = \rho g$, где l — координата в направлении, противоположном силе тяжести; ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести). Когда давление в нижних слоях пены превысит внешнее давление, начнется процесс вытекания жидкости из пены.

Скорость синерезиса зависит как от гидродинамических свойств раствора пенообразователя и пены (вязкость, размер и форма каналов, градиент давления, подвижность поверхностей раздела жидкость/газ и др.), так и от интенсивности внутреннего разрушения структуры пены — пленок и каналов — и разрушения столба пены в целом.

Если в жидкой фазе пены создать перепад давления $\Delta P \gg \rho gh$, что осуществляется с помощью пористой перегородки (рис. 47), жидкость будет вытекать из пены значительно быстрее, чем под действием силы тяжести.

Кроме того, создание перепада давления ($\Delta P \gg \rho gh$) дает возможность получить высоkokратные («сухие») пены, имеющие большое практическое значение, например в процессах пенного концентрирования. Изучение таких пен облегчает моделирование и расчет параметров синерезиса, происходящего под влиянием приложенного перепада давлений, по сравнению с гравитационным синерезисом, позволяет быстро определить дисперсность пены и другие свойства пен.

Основная идея метода состоит в том, что пена приводится в соприкосновение с хорошо смачиваемой пористой перегородкой (фильтром), затем давление под фильтром понижается на величину ΔP (или повышается на величину ΔP над пеной). Разность давлений не должна превышать капиллярного давления пор фильтра, чтобы через фильтр проходила

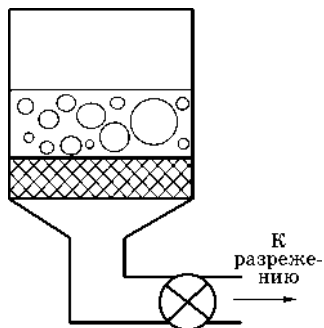


Рис. 47
Схема установки для проведения ускоренного синерезиса и получения сухих пен

только жидкость, но не газ. По мере вытекания жидкости из пены возрастает капиллярное давление P_{σ} :

$$P_{\sigma} = P_G - P_L, \quad (2.34)$$

где P_G — давление в газовой фазе; P_L — давление в жидкой фазе.

В равновесии на высоте h от фильтра

$$P_{\sigma} = \Delta P + \rho gh + 1,8\sigma/a, \quad (2.35)$$

где $1,8\sigma/a$ — избыточное давление в пузырьках; σ — поверхностное натяжение.

Если $\Delta P \gg \rho gh + 1,8\sigma/a$, тогда $P_{\sigma} = \Delta P$.

Для измерения давления в каналах Плато — Гиббса используют капиллярный микроманометр. Скорость «осушения» пены зависит от параметров структуры пены (высота столба пены, дисперсность пены и др.), а также от перепада давлений, типа и концентрации пенообразователя и температуры.

Диффузионный перенос газа обусловлен законами капиллярности. По закону Лапласа давление газа в более мелких пузырьках, вследствие их большей кривизны, больше, чем давление в крупных пузырьках, поэтому в пене идет диффузия газа из мелких пузырьков в крупные. Скорость диффузии пропорциональна разности давлений между смежными пузырьками и проницаемости газа через жидкие пленки, разделяющие пузырьки различных размеров.

Другим, более радикальным механизмом разрушения пены является коалесценция (слияние двух или нескольких пузырьков в один), наступающая вследствие прорыва разделяющих пузырьки пленок.

В устойчивых пенах образуются метастабильно равновесные пенные пленки, в которых положительное расклинивающее давление равно капиллярному давлению, величина которого задается кривизной в каналах Плато — Гиббса.

Расклинивающее давление представляет собой разность между давлением в тонкой пленке и давлением в объемной фазе, из которой получена пленка:

$$\Pi = P_f - P_0, \quad (2.36)$$

где Π — расклинивающее давление; P_f — давление в плоской жидкой пленке между деформированными пузырями; P_0 — давление в объемной фазе, т. е. в случае реальной пены это давление в каналах, с которыми контактирует пленка.

В зависимости от типа пенообразователя и концентрации электролита могут возникать тонкие, почти невидимые (так называемые черные) пленки. При малых концентрациях электролита образуются обычные черные пленки (толщина более 7 нм), толщина которых зависит от концентрации электролита и определяется величиной электростатической и молекулярной составляющих расклинивающего давления (выполняется теория ДЛФО).

При больших концентрациях электролита (~1 М раствор NaCl) образуются более тонкие ньютоновские черные пленки (приблизительно 4 нм), состоящие из двух монослоев ПАВ с небольшим количеством воды.

При больших концентрациях ПАВ возможно также образование многослойных пленок, утончение которых осуществляется путем дискретного изменения толщины (стратификация пленок). Разрушение всех этих видов равновесных пленок происходит под действием высокого капиллярного давления ($P_\sigma > \Pi$) либо под влиянием внешних механических или термических факторов.

Изучение процессов внутреннего разрушения пены, возникающего вследствие диффузионного переноса газа из мелких пузырьков в крупные и коалесценции, основано на измерении ее дисперсности, изменяющейся во времени.

Существуют прямые методы измерения дисперсности (микрофотографирование) и косвенные (определение удельной поверхности по ослаблению света, прошедшего через пену; по избыточному давлению над пеной или по давлению в каналах Плато — Гиббса и по кратности пены).

Метод определения удельной поверхности раздела по избыточному давлению заключается в том, что пену помещают в сосуд, разрушают путем сжатия и измеряют

избыточное давление газа после разрушения пены. Удельную поверхность пены ε рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta P_{\infty}}{\sigma}, \quad (2.37)$$

где ΔP_{∞} — избыточное давление после полного разрушения пены.

Более прост в использовании метод определения дисперсности, основанный на измерении локальной кратности и давления в каналах Плато — Гиббса. Радиус кривизны этих каналов зависит от величины капиллярного давления P_{σ} :

$$r = \frac{\sigma}{P_{\sigma}}, \quad (2.38)$$

которое, как отмечалось, представляет собой разность давлений в газовой фазе пузырька и жидкой фазе канала:

$$P_{\sigma} = P_G - P_L.$$

Среднее по объему давление внутри пузырьков связано с внешним давлением P_L и удельной поверхностью пены соотношением

$$P_G = P_L + \frac{2}{3} \sigma \varepsilon \quad (2.39)$$

или для додекаэдрической модели ячейки:

$$P_G = P_L + 1,8 \frac{\sigma}{a}. \quad (2.40)$$

Давление в канале в момент гидростатического равновесия

$$P_L = P_{L,0} - \rho gh,$$

где h — расстояние от уровня жидкости до измеряемой точки в канале.

Если под пеной создать пониженное на величину ΔP давление, то давление в канале в равновесии можно будет определить по формуле

$$P_L = P_{L,0} - \Delta P - \rho gh. \quad (2.41)$$

Тогда из уравнения (2.34) с учетом формул (2.40) и (2.41) следует

$$\begin{aligned} P_{\sigma} &= P_L + 1,8\sigma/a - P_L + \Delta P + \rho hg = \\ &= 1,8\sigma/a + \Delta P + \rho gh. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Если $\Delta P \gg \rho gh$, то уравнение (2.42) принимает вид

$$P_{\sigma} = 1,8\sigma/a + \Delta P = \sigma/r. \quad (2.43)$$

Решая совместно систему уравнений (2.42) и (2.33) (кратность для каналового варианта пены)

$$\begin{cases} P_{\sigma} = 1,8 \frac{\sigma}{a} + \Delta P = \frac{\sigma}{r}; \\ n = 4,8 \frac{a^2}{r^2}, \end{cases}$$

получаем

$$a = (0,46\sqrt{n} - 1,8) \frac{\sigma}{\Delta P}. \quad (2.44)$$

Таким образом, измеряя одновременно локальную кратность пены и капиллярное давление, можно рассчитать дисперсность пены не только в статических условиях, но и в движущейся пене.

В ряде производств пена, наоборот, мешает нормальному протеканию процессов. В этом случае применяют пеногашение (химическими или физическими методами) — например, в целлюлозно-бумажной, фармацевтической и сахарной промышленности. Наиболее эффективными композициями пеногасителей являются гетерогенные смеси аполярного масла и мелких гидрофобных частиц, проявляющие сильное синергетическое (усиливающее друг друга) действие.

К физическим методам относятся:

- механическое разрушение пены с помощью мешалок, циклонов и дисков;
- термическое разрушение пены, заключающееся в действии на пену повышенных температур, например действие острым паром («тепловой удар»);
- акустическое разрушение пены, осуществляемое ультразвуком частотой от 1 до 1000 кГц;
- сильное сжатие пены с последующим «сбросом» давления.

Лабораторная работа № 18

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНЫ.
СОЗДАНИЕ ВЫСОКОГО
КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ПЕНЕ.
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРАТНОСТИ (n) ПЕНЫ**

Цель: освоить методику получения и кондуктометрического исследования высокократной пены.

Оборудование и реактивы: установка для получения и исследования пены; водный раствор додецилсульфата натрия.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Кратность пены n определяется как отношение объема пены V_F к объему жидкости V_L , из которой она получена:

$$n = \frac{V_F}{V_L}.$$

Кратность связана с электрическим сопротивлением столба пены R_F и сопротивлением раствора R_L того же объема уравнением

$$n = \frac{R_F}{R_L \cdot B} = \frac{\rho_F}{\rho_{el} \cdot B}, \quad (2.45)$$

где ρ_F , ρ_{el} — удельное сопротивление соответственно пены и раствора, из которого получена пена; B — коэффициент формы, равный 1,5–3, в зависимости от распределения жидкости в пене между пленками и каналами.

Таким образом, кратность пены в локальном объеме может быть определена по электропроводности, если известно значение коэффициента B . В общем виде зависимость отношения величин электропроводности пены (\varkappa_F) и раствора (\varkappa_L) от кратности пены выражается соотношением

$$\frac{\varkappa_L}{\varkappa_F} = \frac{B}{n}, \quad (2.46)$$

отсюда

$$n = \frac{\varkappa_F}{B\varkappa_L}. \quad (2.47)$$

Жидкость в пене распределяется между пленками, разделяющими пузырьки, и каналами Плато — Гиббса. Величина коэффициента B будет зависеть от соотношения количества жидкости в пленках и каналах.

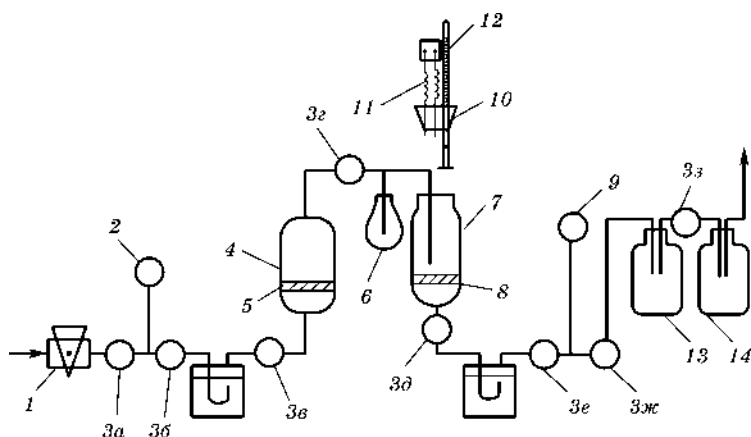


Рис. 48

Схема установки для получения пены:

1 — регулятор давления воздуха; 2 — манометр; 3 — краны; 4 — сосуд с впаянным стеклянным фильтром 5, в котором идет образование пены; 6 — колба для сбора первых порций пены; 7 — измерительная ячейка со стеклянным фильтром 8; 9 — вакуумметр; 10 — стеклянная крышка к ячейке 7 с впаянными подвижными электродами 11 и капиллярным микроманометром 12; 13, 14 — емкости для создания разрежения в системе.

Кратность пены, как и другие ее характеристики (дисперсность, объем и т. п.), изменяется со временем. Для реальных полидисперсных ограниченно устойчивых пен степень приближения к гидростатически равновесному состоянию определяется соотношением между скоростью разрушения пен в результате разрыва пленок и диффузии газа через них и скоростью установления гидростатического равновесия. При высокой исходной кратности или малой толщине слоя пены вскоре после ее получения может возникать гидростатически равновесное или близкое к нему состояние без вытекания жидкости. Затем по мере падения дисперсности пены при некотором определенном значении дисперсности начнется вытекание жидкости.

Для получения «сухой» пены и исследования ее свойств — кратности, дисперсности, устойчивости — используют установку, схема которой приведена на рисунке 48.

Исследуемый раствор пенообразователя заливается в сосуд 4 в количестве ~50–100 мл, стеклянная отводная трубка от сосуда помещается в колбу 6 для сбора первых порций пены. Перед началом работы краны 3 закрыты, регулятор давления 1 закрыт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порядок включения установки:

1. После включения вакуум-насоса необходимо откачать воздух из емкости 14 в течение 3–4 мин. Выключить вакуум-насос.

2. Открыть краны 3з, 3ж. После установления на вакуумметре 9 нужного разрежения (например, 0,05 атм) открыть кран 3е.

3. Включить компрессор. Поворачивая ручку регулятора давления, установить нужный расход воздуха в сосуде 4 таким образом, чтобы высота осветленного слоя жидкости в сосуде была постоянной (0,5 см). После установления нужного расхода воздуха — выхода установки на нужный режим — заполнить пеной ячейку 7 и отключить компрессор. Закрыть ячейку крышкой 10.

4. Открыть краны 3д и 3ж, при этом жидкость из ячейки вытекает. Как только слой пены будет касаться фильтра 8, можно производить нужные измерения.

Электропроводность пены и раствора пенообразователей измеряют с помощью платиновых электродов (площадью $\sim 1,5 \text{ см}^2$), впаиваемых в крышку 10 к ячейке 7 и подключенных к кондуктометру. Глубину погружения электродов в ячейку устанавливают так, чтобы они отстояли на 1,5–2 см от дна ячейки. Электропроводность раствора пенообразователя измеряют в специальной ячейке перед получением пены. Как только слой пены в ячейке достигнет фильтра 8, включают секундомер. Измерение электропроводности пены проводят через определенные промежутки времени. Рассчитывают кратность пены по формуле (2.47). Для пены в гравитационном поле принимают $B = 2,25$, а для «сухой» пены — $B = 3$.

Для получения «сухой» пены с высоким капиллярным давлением пену собирают в ячейке с пористым дном. После получения пены пространство под фильтром подключают к сосуду с пониженным давлением ($\Delta P = 0,05 \text{ атм}$), открыв краны 3д и 3ж. Как только вся жидкость на фильтре исчезнет, включают секундомер и следят за показаниями кондуктометра.

Лабораторная работа № 19

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕНЫ

Цель: изучить метод исследования устойчивости пены.

Оборудование и реактивы: установка для получения и исследования пены; водный раствор додецилсульфата натрия.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Время разрушения пены до ее полного исчезновения (или время жизни некоторого объема) является одной из распространенных характеристик устойчивости. Необходимо отметить, что характеристика устойчивости будет иметь строгий смысл только с указанием величины пониженного избыточного давления, при котором она определена, например 0,01 атм, 0,05 атм и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получить столб пены высотой 2 см, как описано в Лабораторной работе № 18.

2. С помощью вакуумного насоса создать разрежение в сосуде 14 (см. рис. 48) в течение 1–2 мин. Краны 3д, 3е, 3ж открыты, кран 3з закрыт.

3. Открыв кран 3з, создать разрежение в системе, равное, например, 0,01 атм. Наблюдать за вытеканием жидкости из пены. Как только пена коснется фильтра, включить секундомер и определить время жизни пены до полного разрушения (τ_p).

4. Построить зависимость τ_p от ΔP , используя результаты определений времени жизни пены при 3–4 перепадах давлений.

Лабораторная работа № 20

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В КАНАЛАХ ПЛАТО — ГИББСА ПЕНЫ С ПОМОЩЬЮ КАПИЛЛЯРНОГО МИКРОМАНОМЕТРА

Цель: научиться измерять капиллярное давление в пене.

Оборудование и реактивы: микроманометр; установка для получения и исследования пены; водный раствор додецилсульфата натрия.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Давление в каналах Плато — Гиббса измеряется с помощью капиллярного микроманометра (см. рис. 49). Последний представляет собой тонкий капилляр, который в нижней части припаивается к пористой пластинке с подходящим размером пор. Микроманометр заполняется тем же раствором, который используется для получения пены.

Изменение соотношения объемов воздуха (свободный объем) и жидкости в капилляре позволяет изготовить микроманометр, работающий в заданном интервале ΔP . Величина свободного объема рассчитывается из соотношения

$$\Delta V = l \cdot S = \frac{\Delta P \cdot V_0}{P_0 - \Delta P}, \quad (2.48)$$

где $P_0 = P_{\text{атм}}$; $V_0 = l \cdot S$, т. е. равно произведению начальной длины капилляра на площадь сечения; ΔP — заданный перепад давления.

Радиус капилляра подбирается таким образом, чтобы количество вытекшей жидкости было пренебрежимо мало по сравнению с количеством жидкости в пене.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед началом работы микроманометр калибруется. Для этого его присоединяют к колбе, в которой создается разрежение (максимальное разрежение должно соответствовать максимальному значению $\Delta P_{\text{мах}}$, на которое он рассчитан).

Строится зависимость Δh от ΔP , где Δh соответствует максимальному значению, на которое отклоняется столбик жидкости при данном ΔP .

Набрав пену в измерительную ячейку 7 (см. рис. 48), закрывают ее крышкой с вмонтированным в нее микроманометром. Открыв краны 3д и 3е в системе, устанавливают по вакуумметру 9 разрежение, равное 0,05 атм. Начинается вытекание жидкой фазы. Как только пена в ячейке 7 коснется фильтра, включают секундомер. Наблюдают изменение Δh капиллярного микроманометра 12 в зависимости от времени τ . Пользуясь калибровкой, необходимо построить зависимость капиллярного давления ΔP в каналах Плато — Гиббса пены от времени τ .

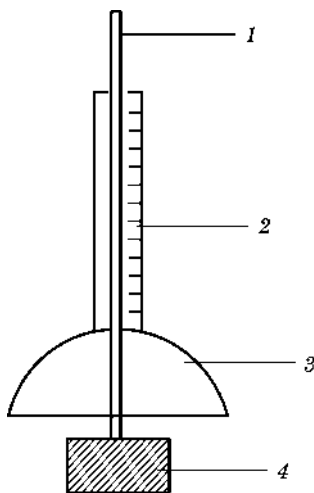


Рис. 49
Капиллярный
микроманометр:

1 — капилляр; 2 — шкала; 3 — крышка; 4 — пористая пластинка.

*Лабораторная работа № 21***ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПЕНЫ
МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ
В КАНАЛАХ ПЛАТО — ГИББСА**

Цель: освоить метод экспериментального определения дисперсности пены.

Оборудование и реактивы: установка для получения и исследования пены; водный раствор додецилсульфата натрия.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Дисперсность пены, характеризующаяся распределением пузырьков газовой фазы по размерам, является важной характеристикой пены.

Основной задачей данной работы является определение дисперсности пены на основе измерения кратности и давления в каналах Плато — Гиббса. Кратность определяется методом измерения электропроводности раствора ПАВ и пены, а давление в каналах Плато — Гиббса — с помощью капиллярного микроманометра.

Величину дисперсности характеризует параметр элементарной ячейки a (длина ребра додекаэдра).

Для полидисперсной пены формула (2.44) принимает вид

$$\bar{a}_{VL} = (0,46\sqrt{n} - 1,8 \cdot f_V) \frac{\sigma}{\Delta P}, \quad (2.49)$$

где a_{VL} — среднее по объему и длине ребра значение; $f_V = 0,85$ для многих функций распределения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для вычисления дисперсности пены необходимо знать поверхностное натяжение раствора. Его измеряют взвешиванием платиновой рамочки с пленкой из исследуемого раствора на торзионных весах. Вначале взвешивают сухую рамку, наполовину погруженную в раствор (m_1), затем, опуская рычаг торзионных весов в исследуемый раствор, получают на рамке пленку и взвешивают рамку с пленкой (m_2). Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{(m_2 - m_1)g}{2L}, \quad (2.50)$$

где L — ширина рамки; g — ускорение свободного падения.

После измерения поверхностного натяжения приступают к работе по определению дисперсности. Для этого заполняют пеной из исследуемого раствора измерительную ячейку 7 (см. рис. 48)

и закрывают ее съемной крышкой, в которую вмонтированы капиллярный микроманометр и электроды (манометр и электроды должны находиться на высоте 1–1,5 см от пористого фильтра). Открыв краны $3d$ и $3e$, краном $3ж$ создают необходимое разрежение и после стекания жидкости из пены начинают одновременное измерение давления в каналах Плато — Гиббса ΔP по микроманометру и электропроводности пены. Затем по электропроводности пены и пенообразователя (раствор ПАВ) рассчитывают кратность и определяют дисперсность по формуле (2.49). Кратность вычисляют по формуле (2.47), приняв коэффициент B равным 3. По окончании опыта строят зависимость $a - \tau$.

Контрольные вопросы

1. Какая дисперсная система называется пеной? Какие виды пен вы знаете?
2. Охарактеризуйте особенности строения каналов Плато — Гиббса.
3. Какие величины характеризуют пену как дисперсную систему?
4. Что такое капиллярное давление в пене?
5. Опишите методику получения и исследования высокократных пен.

2.5.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИЙ

Свойства суспензий и эмульсий существенно зависят от степени дисперсности. **Степень дисперсности** определяется как величина, обратная характерному размеру, диаметру, радиусу, длине частиц, или характеризуется **удельной поверхностью**, т. е. суммой поверхностей всех частиц, отнесенных к единице их объема ($\text{см}^2/\text{см}^3$). Если дисперсная фаза состоит из частиц одинакового размера, то дисперсная система называется **монодисперсной**. В полидисперсной системе имеются частицы разного размера. Поскольку чаще всего системы являются полидисперсными, то на практике важно знать гранулометрический (или фракционный) состав полидисперсной системы, т. е. процентное содержание отдельных фракций, приходящихся

на заданный интервал радиусов частиц. Существует несколько методов определения гранулометрического (фракционного) состава полидисперсных систем: микроскопический, ситовой и седиментационный анализы. Наиболее простым и распространенным является **седиментационный анализ**, позволяющий определить дисперсность в интервале 10^{-4} – 10^{-2} см.

Методы седиментационного анализа делятся на две основные группы. К первой относятся методы, в которых перед началом опыта суспензия равномерно перемешана, и осаждение происходит из каждого элемента объема среды. Ко второй — методы, где дисперсионная среда не содержит твердой фазы, а исследуемый материал вносится в начале опыта на открытую поверхность в виде небольшой порции суспензии (слоевой метод). Для проведения анализа слоевым методом необходимо, чтобы толщина слоя суспензии была пренебрежимо мала по сравнению с высотой, с которой происходит седиментация.

Седиментационный анализ основан на наблюдениях за скоростью оседания (седиментации) частиц дисперсной фазы под действием либо силы тяжести, либо центробежной силы (для систем, в которых дисперсная фаза оседает очень медленно).

Рассмотрим, какие силы действуют на сферическую частицу радиусом r и плотностью ρ_1 , свободно оседающую в дисперсионной среде, плотность которой ρ_2 , а динамическая вязкость η . На частицу действует сила тяжести:

$$F = 4/3\pi r^3 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g, \quad (2.51)$$

где g — ускорение силы тяжести.

Эта сила постоянна, так что в отсутствие сил сопротивления частица движется в дисперсионной среде равномерно ускоренно. В вязкой среде одновременно с силой тяжести на частицу действует в противоположном направлении сила сопротивления, равная по закону Стокса

$$f = 6\pi \cdot r \cdot v \cdot \eta, \quad (2.52)$$

где v — скорость движения частицы.

Сила вязкого сопротивления возрастает с увеличением скорости частиц до тех пор, пока не достигнет значения силы тяжести F . С того момента, когда сила вязкого сопротивления уравнивает силу тяжести ($f = F$), частица начинает двигаться равномерно с постоянной скоростью v . Применимость закона Стокса ограничивается дисперсностью частиц, соответствующей ~ 100 мкм. Найдем значение постоянной скорости из условия равенства сил тяжести и вязкого сопротивления:

$$4/3\pi r^3 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g = 6\pi \cdot r \cdot v \cdot \eta,$$

отсюда

$$v = \frac{4/3\pi r^3 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{6\pi \cdot r \cdot \eta} = \frac{2r^2 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9\eta}. \quad (2.53)$$

Таким образом, скорость частицы, свободно оседающей под действием силы тяжести, прямо пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей частицы и среды и обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды. Из уравнения (2.53) можно найти радиус частиц r , оседающих с этой скоростью:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot v}{2(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}} = c\sqrt{v}, \quad (2.54)$$

где $c = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}}$ — постоянная Стокса.

Скорость оседания частиц легко определить экспериментально как отношение пути H , пройденного частицей ко времени τ , за которое этот путь пройден. Тогда радиус частицы в мкм:

$$r = c\sqrt{\frac{H}{\tau}}, \quad (2.55)$$

где H — высота слоя, см; τ — время падения частиц, мин.

Из выражения (2.55) видно, что радиус частиц, которые осядут полностью к любому времени τ , можно вычислить без всякого эксперимента, достаточно знать лишь высоту слоя. Уравнение (2.55) справедливо лишь для час-

тиц шарообразной формы и одинакового химического состава; причем расстояние между частицами должно быть достаточно велико, чтобы не происходило коагуляции частиц и движение одних частиц не отражалось на скорости падения других частиц. Измеряя скорость седиментации, можно с большой точностью не только вычислить радиусы частиц, но и получить полную картину распределения частиц по размерам, т. е. процент содержания частиц различных радиусов в полидисперсной системе.

В слоевом методе это делается следующим образом. Исследуемый порошок помещают в виде суспензии над чистой дисперсионной средой. Пусть на высоте H от поверхности суспензии расположена чашечка весов для накопления осадка. Самые крупные частицы достигнут чашечки за время $\tau_0 = \frac{H}{v_0}$, где v_0 зависит от радиуса максимальных частиц, который вычисляется по формуле

$$r_{\max} = c \sqrt{\frac{H}{\tau_0}}.$$

Вообще в любой момент времени τ чашечки достигнут все частицы, скорость падения которых $v \geq \frac{H}{\tau}$, а радиусы $r_\tau \leq r \leq r_{\max}$. Количество таких частиц $dq_r = F(r) \cdot dr$. Следовательно, полный вес осадка

$$Q(H, \tau) = \int_{r_\tau}^{r_{\max}} F(r) \cdot dr = q(r). \quad (2.56)$$

В слоевом методе вес осадка сразу дает содержание частиц фракции с радиусами $r_\tau \leq r \leq r_{\max}$, т. е. интегральную функцию распределения частиц по размерам.

В случае осаждения частиц из каждого элемента объема среды, т. е. из равномерно перемешанной суспензии, это делается путем графического анализа кривой осаждения, которая выражает зависимость количества выпавшего осадка дисперсной фазы от времени оседания $Q = f(\tau)$.

Для монодисперсных систем это будет прямая, выходящая из начала координат под углом наклона $\alpha = \frac{Q}{\tau}$.

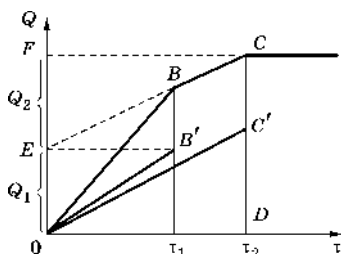


Рис. 50
Кривая осаждения частиц в
бидисперсной системе

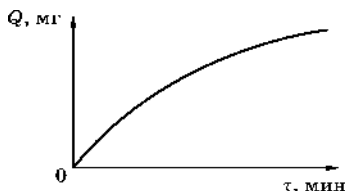


Рис. 51
Кривая осаждения частиц в
полидисперсной системе

Седиментация из смеси двух монодисперсных систем, различающихся размерами частиц, характеризуется зависимостью $Q = f(\tau)$, которая графически представляет собой ломаную линию OBC , показанную на рисунке 50.

Линия OB соответствует совместному осаждению обеих фракций. Линия BC отражает осаждение более мелкой фракции; продолжая ее до оси ординат, получим зависимость, выражающую осаждение только мелкой фракции. Отрезки OE и EF отвечают массам соответственно крупной и мелкой фракций.

Для полидисперсной системы, в которой происходит одновременное оседание частиц различных радиусов, кривая осаждения имеет плавный ход, как показано на рисунке 51. Эту кривую можно представить как ломаную линию, отвечающую бесконечно большому числу фракций.

Когда частицы равномерно распределены по всему объему, в начальный момент происходит седиментация частиц всех размеров одновременно (линейный участок), так что скорость накопления начинает изменяться, после того как из суспензии выпадут наиболее крупные частицы, находившиеся в верхнем слое суспензии.

За максимальный вес осадка Q_{∞} иногда принимают отрезок OL_{∞} .

Но установлено, что конечная величина веса осадка обычно меньше величины, рассчитанной по значению концентрации и объема столба над чашечкой. Такое расхождение обусловлено неполным осаждением очень мелких частиц; кроме того, заметная их часть, минуя чашечку,

садится на дно цилиндра. Для приближенного подсчета полного веса осадка предложены разные способы. Часто используют метод Штыхнова. Он состоит в том, что наряду с кривой осаждения строят вспомогательную кривую в координатах $Q - \frac{A}{\tau}$, где A — любое целое число (например, 1000). Участок этой кривой, соответствующий осаждению высокодисперсных фракций (большие значения τ), оказывается приблизительно прямолинейным. Экстраполяция этого участка к оси ординат дает предел кривой осаждения Q_∞ (рис. 52).

Теперь рассмотрим, каким образом можно по кривой осаждения определить фракционный состав суспензии и построить кривую распределения. На кривой осаждения (рис. 53) берется точка K , соответствующая времени осаждения τ , и к ней проводится касательная до пересечения с осью ординат, например точка K_1 , соответствующая времени τ_1 .

Касательная в точке K_1 отсекает отрезок OL_1 на оси ординат, он пропорционален количеству полностью осевшей фракции Q_0 с размером частиц от r_1 , соответствующим времени осаждения τ_1 , до r_{\max} .

Отрезок OL_2 пропорционален общему количеству осадка Q , выпавшего к моменту времени τ_1 :

$$Q = Q_0 + q,$$

где q — количество осадка, состоящего из частиц, не полностью выпавших, т. е. в данный момент выпадающих.

Отношение $\frac{OL_1}{OL_2}$ представляет собой долю полностью осевшей фракции.

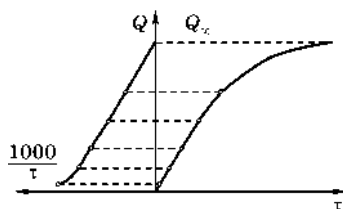


Рис. 52
Определение предела кривой осаждения

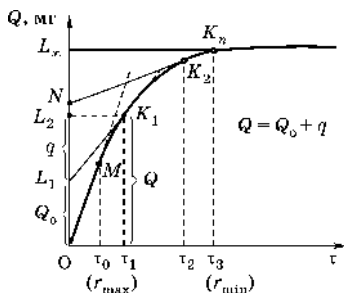


Рис. 53
Кривая осаждения

Отношение длин отрезков, отсекаемых касательными, проведенными в различных точках кривой осаждения к наибольшему количеству осадка Q_∞ , указывает процентное содержание частиц, обладающих размерами данного и больших радиусов:

$$Q_n = \frac{OL_n \cdot 100\%}{Q_\infty}.$$

Построение кривых распределения. Максимальный размер частиц r_{\max} суспензии можно установить измерением под микроскопом или графически: по значению времени, соответствующего точке отрыва касательной от кривой осаждения на ее начальном участке (точка M на рисунке 53). Минимальный радиус частиц r_{\min} определяют по скорости осветления суспензии (точка K_n на рисунке 53).

Рассчитав значения Q_n для последовательного ряда времени осаждения τ_n , можно построить кривую (рис. 54), отражающую зависимость $Q_n\% = f(r)$.

Каждая точка (Q_i) на интегральной кривой распределения показывает процентное содержание фракции с размером частиц от максимального (r_{\max}) до данного (r_i). По интегральной кривой распределения находят разность абсолютных значений ординат ΔQ , ограничивающих данную фракцию: $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ (рис. 54).

Для упрощения построения интегральная кривая разбивается на равные интервалы радиусов (через 2–4 мкм), и затем для каждого интервала вычисляется ΔQ в процен-

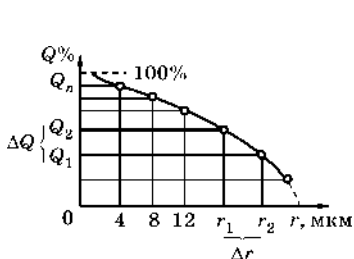


Рис. 54
Интегральная
кривая распределения

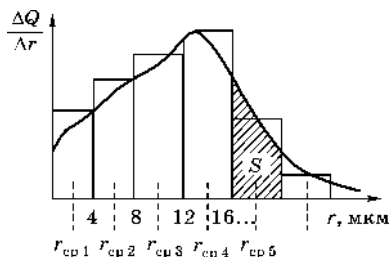


Рис. 55
Дифференциальная
кривая распределения

тах. Например, для интервала Δr от r_1 до r_2 получаем значение (рис. 54)

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1.$$

Наглядная характеристика полидисперсной системы выражается кривой распределения (рис. 55).

По оси абсцисс откладывается величина среднего радиуса частиц для определяемой фракции, а по оси ординат — отношение $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$ ($\Delta r = r_2 - r_1$, например, $\Delta r = 4$ на рисунках 54 и 55). При таком построении получают ряд прямоугольников. Площадь каждого из них равна процентному содержанию данной фракции для среднего значения радиуса $r_{\text{ср}}$. Сумма площадей всех прямоугольников составляет 100%, поэтому результаты расчета не зависят от масштабов графиков.

Из рисунка 55 видно, что отдельные участки, ограниченные двумя ординатами, проведенными к любым двум значениям радиуса, будут давать процент содержания фракций в данных пределах радиусов.

Лабораторная работа № 22

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СУСПЕНЗИИ КВАРЦЕВОГО ПОРОШКА В ВОДЕ

Цель: изучить метод седиментационного анализа; построить кривую распределения частиц порошка по размерам.

Реактивы: кварцевый порошок; дистиллированная вода.

Приборы и оборудование: торзионные весы; цилиндр на 100 мл.

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ

Произвести последовательные измерения веса осадка при оседании суспензии кварцевого порошка с помощью торзионных весов через следующие интервалы времени: 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 4; 5; 7,5; 15; 25; 40 (время берется в минутах).

После того как торзионные весы установлены и подготовлены к работе, необходимо определить вес чашечки без осадка в водной среде (m_0). Для этого наливают в цилиндр 100 см³

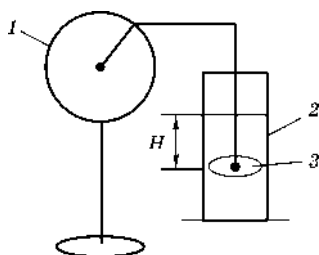


Рис. 56

Установка для проведения седиментационного анализа:

1 — торзионные весы; 2 — цилиндр с суспензией песка в воде; 3 — чашечка.

дистиллированной воды, навешивают чашечку на крючок, погружают в цилиндр с водой и взвешивают. С помощью линейки измеряют глубину погружения чашечки (от верхнего уровня воды в цилиндре до дна чашечки), это и будет высота оседания частиц H (рис. 56).

Затем в этом же цилиндре готовят 100 см^3 кварцевой суспензии. Для этого навеску 1 г помещают в цилиндр и взбалтывают стеклянной палочкой с прикрепленным внизу резиновым диском. Перемешивание производится в течение 3–5 мин только в вертикальном направлении. При перемешивании надо следить за тем, чтобы не осталось крупных комочков и не образовывалось воздушных пузырьков вследствие слишком интенсивного перемешивания. После того как суспензия тщательно перемешана, в нее быстро опускают чашечку, которую вешают на коромысло весов, установив цилиндр на прежнее место. Измеряют вес чашечки с осадком (m). Вес осадка $Q = m - m_0$ заносят в таблицу 24. Время замеров указано в начале экспериментальной части. Скорость седиментации в начале опыта наибольшая, поэтому сначала делают отсчеты с небольшим интервалом (30 с).

Радиусы частиц определяют по формуле (2.55). В нашем случае дисперсионной средой является дистиллированная вода, а дисперсной фазой — кварцевый порошок, поэтому $\eta = 1 \text{ сп}$ ($1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$), $\rho_1 = 2,7 \text{ г/см}^3$, $\rho_2 = 1 \text{ г/см}^3$.

При выражении ρ в г/см^3 , g в см/с^2 , η в сантипуазах получаем

$$c = \sqrt{\frac{76,4 \cdot \eta}{\rho_1 - \rho_2}},$$

а значения r в формуле (2.55) — в микрометрах.

Таблица 24

Результаты седиментационного анализа

| Время τ , мин | Q , мг | r , мкм | Q , % | Интервал Δr , мкм | $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$, % мкм |
|-----------------------|----------|-----------|---------|------------------------------|--|
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Данные расчетов заносят в таблицу 24, строят:

- кривую осаждения $Q(\tau)$;
- интегральную кривую распределения частиц по размерам $Q\%(r)$;
- дифференциальную кривую распределения частиц по размерам $\frac{\Delta Q}{\Delta r}$.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение дисперсных систем и степени дисперсности.
2. В чем сущность седиментационного анализа?
3. Объясните принцип построения кривых распределения частиц дисперсной фазы по размерам.
4. Рассчитайте время осаждения частиц суспензии кварца радиусом 0,1 мкм и 1 мм (высоту H и постоянную Стокса возьмите из лабораторной работы).

2.6.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.6.1.

СРЕДНЯЯ ОТНОСИТЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПОЛИМЕРОВ

В классической химии под молекулой понимают наименьшую частицу вещества, атомы которой соединены между собой химическими связями и которая не может дроби́ться без потери основных химических свойств.

Для высокомолекулярных соединений понятие относительной молекулярной массы (M) имеет свои особенности, обусловленные качественным отличием полимеров от низкомолекулярных соединений. Главные особенности понятия о молекуле для высокомолекулярных соединений заключаются в следующем:

1. Полимеры в большинстве случаев являются смесью молекул с различной степенью полимеризации и соответственно различными молекулярными массами. Для такой смеси величина относительной молекулярной массы, определенная тем или иным способом, будет некоторой средней величиной, которая зависит от степени молекулярной неоднородности полимера.

2. Большинство полимеров имеют большую молекулярную массу (от нескольких тысяч до нескольких миллионов). Разрыв цепи полимера изменяет его молекулярную массу, но не приводит к потере основных химических свойств.

Следовательно, характеристика среднего значения молекулярной массы полимера может относиться к таким высокомолекулярным соединениям, макромолекулы которых имеют линейное или малоразветвленное строение.

Наиболее часто полимеры характеризуют среднечисловым и среднемассовым значениями молекулярной массы.

Среднечисловая молекулярная масса M_n представляет собой отношение массы полимера к общему числу молекул различных размеров:

$$M_n = \frac{\sum M_i m_i}{\sum m_i}, \quad (2.57)$$

где m_i — число молекул; M_i — молекулярная масса молекул.

Для расчета среднемассового (средневзвешенного) значения молекулярной массы необходимо знать массовую долю каждой фракции в общей молекулярной массе:

$$N_i = \frac{M_i n_i}{\sum M_i n_i}, \quad (2.58)$$

где M_i — относительная молекулярная масса молекул i -й фракции; n_i — доля молекул i -й фракции.

Если значение каждой молекулярной массы умножить на его долю в общей молекулярной массе и сложить эти произведения, то полученное значение и будет средневзвешенной (среднемассовой) молекулярной массой M_w .

$$M_w = \sum M_i n_i \quad (2.59)$$

или с учетом уравнения (2.58)

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i}. \quad (2.60)$$

Средние молекулярные массы M_w и M_n определяются с помощью абсолютных методов, так как их вычисление производится без всяких предположений о форме и размерах макромолекул. Среднемассовое значение молекулярной массы M_w можно определить методами светорассеяния или методом приближения к седиментационному равновесию.

2.6.2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

Среднюю молекулярную массу M_n полимеров экспериментально определяют следующими методами: осмометрией, эбулиоскопическим и криоскопическим методами, изометрической перегонкой, измерением тепловых эффектов конденсации, по светорассеянию, вискозиметрическим методом, а также по данным количественного определения концевых функциональных групп макромолекул и другими методами.

При использовании эбулиоскопического и криоскопического методов могут возникать большие ошибки расчета молекулярной массы, обусловленные, как правило, наличием в исследуемых образцах воды или других низкомолекулярных примесей в количестве от 0,1 до 1,0%.

Одним из самых распространенных способов определения среднечисловой молекулярной массы M_n в диапазоне 10^4 – 10^6 является осмометрический метод. Основной трудностью при нахождении молекулярной массы является выбор мембраны. Идеальная полупроницаемая мембрана должна быть непроницаема для молекул растворенного вещества, обладать высокой проницаемостью для растворителя. Материал мембраны не должен взаимодействовать с растворителем. На практике наблюдаются значительные отклонения в определении молекулярной массы осмометрическим методом, обусловленные различным диаметром пор мембран и степенью неоднородности полимера.

2.6.3. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Для определения молекулярной массы и размеров линейных полимеров часто используется вискозиметрический метод. Он отличается легкостью и точностью получения экспериментальных данных.

Вискозиметрический метод дает средневязкостную величину M_η , близкую к M_w .

Вязкость — свойство газов и жидкостей оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и других видах деформации. Различают динамическую, кинематическую, относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкости, которые связаны между собой следующими соотношениями.

Динамическая вязкость η , [Па·с]:

$$\eta = \frac{\tau}{G}, \quad (2.61)$$

где τ — напряжение сдвига, Па; G — скорость сдвига (градиент скорости), с^{-1} .

Кинематическая вязкость ν , $\text{м}^2/\text{с}$:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (2.62)$$

где η — динамическая вязкость, Па·с; ρ — плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Кинематическая вязкость ($\text{м}^2/\text{с}$) может быть определена из **уравнения Пуазейля**, которое при течении жидкости по трубке с радиусом R под действием силы тяжести выражается формулой

$$\nu = \frac{\pi R^4 g \rho h \tau}{8 V l}, \quad (2.63)$$

где R — радиус трубки, м; g — ускорение свободного падения; h — разность высот уровня жидкости, м; ρ — плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ — время, с; l — длина, м; V — объем жидкости, м^3 .

Относительная вязкость

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad (2.64)$$

где η_0 — вязкость растворителя, Па·с; η — вязкость раствора, Па·с.

Удельная вязкость $\eta_{\text{уд}}$ характеризует относительное приращение вязкости чистого растворителя при добавлении к нему растворенного вещества:

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{\text{отн}} - 1. \quad (2.65)$$

Приведенная вязкость $\eta_{\text{пр}}$ характеризует отношение удельной вязкости к концентрации раствора:

$$\eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{C}, \quad (2.66)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость раствора; C — концентрация раствора, %.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ — это величина приведенной вязкости, экстраполированная к нулевой концентрации раствора полимера, отражающая гидродинамическое сопротивление молекул данного полимера потоку жидкости:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{\text{прив}}. \quad (2.67)$$

2.6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ ПО ВЕЛИЧИНЕ ВЯЗКОСТИ ИХ РАСТВОРОВ

Штаудингером впервые было показано, что для полимеров с невысокой молекулярной массой (до нескольких тысяч) применимо уравнение

$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{\eta_{\text{oa}}}{N}, \quad (2.68)$$

где $\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость; K_m — константа, характерная для данного гомологического ряда полимеров и системы

«полимер — растворитель»; C — концентрация раствора, %; M — относительная молекулярная масса полимера.

Уравнение Марка — Хаувинка — Куна характеризует зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от молекулярной массы:

$$[\eta] = K_{\eta}^{\alpha} M, \quad (2.69)$$

где K_{η} — константа полимера в данном растворителе при данной температуре в определенном интервале значений молекулярной массы; M — относительная молекулярная масса; α — показатель, характеризующий степень изогнутости макромолекул полимера.

Уравнение (2.69) может быть представлено в линейном виде:

$$\ln[\eta] = \ln K_{\eta} + \alpha \ln M, \quad (2.70)$$

откуда

$$\ln M = \frac{1}{\alpha} (\ln \eta - \ln K_{\eta}). \quad (2.71)$$

Значения констант K_{η} и α приведены в Приложении 5.

Лабораторная работа № 23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ

Цель: освоить методику измерения вязкости раствора полимера в воде; рассчитать относительную молекулярную массу полимера.

Реактивы: полиметилметакрилат; хлороформ.

Приборы и оборудование: вискозиметр Оствальда.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Определение вязкости жидкости производят в **вискозиметре Оствальда** (рис. 57).

Вискозиметр Оствальда представляет собой U -образную трубку с двумя стеклянными шарообразными расширениями сверху 1 и снизу 2. От верхнего шарообразного расширения отходит капилляр 3, переходящий в широкую трубку 4.

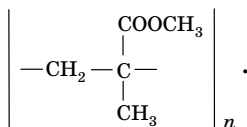
Пипеткой отбирают 10–15 мл исследуемой жидкости и вводят ее через верхнюю трубку 5, откуда она попадает в нижний шарик 2 широкого колена вискозиметра.

Резиновой грушей засасывают жидкость через верхнюю трубку 6 из нижнего шарообразного расширения в верхнюю часть так, чтобы жидкость, заполнив верхнюю шарообразную часть 1, поднялась немного выше метки 7. Затем с верхней трубки снимают резиновую грушу и дают жидкости свободно вытекать из верхнего шарика. Отсчет времени истечения жидкости начинают с момента прохождения ее через метку 8 и заканчивают при прохождении жидкости нижней метки 9.

Для точного измерения вязкости растворов вискозиметр с отобранной пробой помещают в термостат на 10–15 мин при заданной температуре.

Для определения молекулярной массы используют пять различных концентраций растворов полиметилметакрилата в хлороформе.

Химическая формула полиметилметакрилата:



Здесь n изменяется от десятков тысяч до нескольких миллионов.

При определении молекулярной массы методом вискозиметрии растворы полимеров должны отвечать следующим требованиям:

- подчиняться законам Ньютона и Пуазейля;
- молекулы не должны взаимодействовать друг с другом, а также образовывать структуры полимеров в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Молекулярную массу полиметилметакрилата определяют вискозиметрическим методом в растворе хлороформа при 20°C.

Константы K_η и α находят из таблицы Приложения 5: $K_\eta = 0,49 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,82$ для раствора полиметилметакрилата в хлороформе.

Устанавливают время истечения τ_0 хлороформа и растворов полиметилметакрилата τ через капилляр 3, начиная с меньшего значения концентрации и заканчивая большим ее значением.

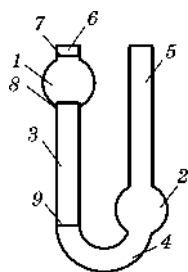


Рис. 57
Вискозиметр
Оствальда:

- 1 — верхний шарик;
2 — нижний шарик;
3 — капилляр; 4 —
трубка; 5 — верхняя
широкая трубка; 6 —
верхняя трубка; 7 —
верхняя метка; 8 —
верхняя метка капилляра; 9 — нижняя
метка капилляра.

Т а б л и ц а 25

**Время истечения и приведенная вязкость
растворов полиметилметакрилата**

| Параметры | Концентрация раствора полимера, % | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|------|-----|------|-----|
| | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,2 |
| τ , с | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Среднее τ , с | | | | | |
| $\eta_{уд}$ | | | | | |
| $\eta_{пр}$ | | | | | |

Перед каждым измерением вискозиметр ополаскивают испытуемым раствором, промывают им капилляр. Определение проводят 5–7 раз. Данные заносят в таблицу 25.

Определяют среднее значение времени истечения растворителя и растворов полимеров, затем находят разницу $\tau - \tau_0$.

Относительную вязкость вычисляют по формуле (2.64):

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0}, \quad (2.72)$$

где τ , τ_0 — время истечения раствора полимера и растворителя соответственно; ρ , ρ_0 — плотность раствора полимера и растворителя соответственно.

Поскольку растворы полиметилметакрилата являются очень разбавленными, то величины плотности раствора и растворителя примерно равны между собой ($\rho \approx \rho_0$), тогда из уравнения (2.65) с учетом формулы (2.72) получим

$$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}, \quad (2.73)$$

где τ , τ_0 — время истечения раствора полимера и растворителя соответственно.

Затем определяют приведенную вязкость по формуле (2.66):

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}.$$

Характеристическую вязкость находят графически (рис. 58), откладывая по оси абсцисс концентрацию полимера в растворе, а по оси ординат — приведенную вязкость.

Строят прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, соответствующий характеристической вязкости $[\eta]$. Например, из рисунка 58 $[\eta] = 1,5$.

Теперь, пользуясь уравнением (2.69), находят молекулярную массу полимера:

$$M^\alpha = \frac{[\eta]}{K_\eta}$$

или

$$\alpha \lg M = \lg \frac{[\eta]}{K_\eta}, \quad \lg M = \frac{\lg([\eta]/K_\eta)}{\alpha},$$

где M — относительная молекулярная масса полимера; $[\eta]$ — характеристическая вязкость, найденная по графику (рис. 58); α — коэффициент, найденный по таблице Приложения 5; K_η — коэффициент, найденный по таблице Приложения 5.

Например, для значений $[\eta] = 1,5$, $\alpha = 0,82$ и $K_\eta = 0,48 \cdot 10^{-4}$ получим

$$\lg M = \frac{\lg 1,5 / (0,48 \cdot 10^{-4})}{0,82} = 5,47; \quad M = 295\,000.$$

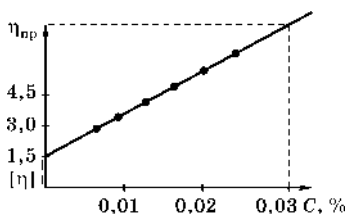


Рис. 58
Зависимость приведенной
вязкости от концентрации
полимера

Контрольные вопросы

1. Дайте определение среднечисловой и средневзвешенной молекулярным массам. Какими методами их можно определить?
2. В чем заключаются особенности молекул высокомолекулярных соединений?
3. Как можно использовать вязкость раствора для определения молекулярной массы полимеров?
4. Укажите ограничения метода вискозиметрии для определения молекулярной массы полимера.
5. Охарактеризуйте влияние геометрии молекулы полимера в растворе на точность определения молекулярной массы.
6. Какие существуют методы определения относительной молекулярной массы?
7. Какая жидкость называется ньютоновской?
8. Опишите устройство вискозиметра и принцип определения с помощью него молекулярной массы полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисциплины «Физическая химия» и «Коллоидная химия» необходимы для подготовки студентов многих направлений, в том числе и нехимических (в частности, для студентов строительных специальностей).

В ходе выполнения лабораторных работ студенты изучают теоретические основы данных дисциплин, а также получают практические навыки планирования и постановки эксперимента и обработки экспериментальных данных.

Знания физико-химических закономерностей и физико-химических методов исследования позволяют сформировать базу, необходимую для изучения современной технологии и свойств строительных материалов, изделий и конструкций.

Кроме того, знания и экспериментальные навыки, полученные при изучении данных дисциплин, являются основой для дальнейшего изучения химии окружающей среды, экологии, методов мониторинга, очистки воды и воздуха.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

temper

Определение температуры
разложения CaCO_3 по зависимости $\text{DG}(T)$

Введите

S для CaCO_3 , CaO , CO_2 (Дж/моль·К) S

DN для CaCO_3 , CaO , CO_2 (Дж/моль) DN

a, b, c для CaCO_3 A B C

a, b, c для CaO

a, b, c для CO_2

Условные обозначения:
S-энтропия,
DN- стандартная энтропия,
DG- разность энергий Гиббса,
T-температура,
T(разлож)- температура, при которой $\text{DG}=0$
 $K=\exp(\text{DG}/R \cdot T)$, где $R=8,314$
A, B, C-коэф. зависящ. теплоемкости от T
 $CP=a \cdot B \cdot T + C \cdot T^2$

Результаты вычисления

| T | DG | K |
|-----------|----|---|
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| 4 | | |
| 5 | | |
| 6 | | |
| 7 | | |
| 8 | | |
| 9 | | |
| 10 | | |
| T(разлож) | DG | K |

Рис. П1

Иллюстрация к компьютерной программе
по расчету температуры разложения известняка

Dim s1, s2, s3, k4
Dim h1, h2, h3, h4
Dim A1, A2, A3, A4
Dim B1, B2, B3, B4
Dim C1, C2, C3, C4

Dim T(1 To 51)
Dim D(1 To 51)
Dim Y(1 To 51)

```

Dim X(1 To 51)
Dim K(1 To 51)
Dim o1, o2, i, j
Private Sub Command1_Click()
Dim w
s1 = Val(Text6.Text)
s2 = Val(Text7.Text)
s3 = Val(Text1.Text)
h1 = Val(Text9.Text)
h2 = Val(Text10.Text)
h3 = Val(Text8.Text)
A1 = Val(Text14.Text)
B1 = Val(Text15.Text)
C1 = Val(Text16.Text)
A2 = Val(Text17.Text)
B2 = Val(Text18.Text)
C2 = Val(Text19.Text)
A3 = Val(Text11.Text)
B3 = Val(Text12.Text)
C3 = Val(Text13.Text)
If (s1 = 0) Or (s2 = 0) Or (s3 = 0) Or (h1 = 0) Or (h2 = 0) Or
(h3 = 0) Or (A1 = 0) Or (A2 = 0) Or (A3 = 0) Or (B1 = 0) Or (B2 = 0)
Or (B3 = 0) Or (C1 = 0) Or (C2 = 0) Or (C3 = 0) Then
w = MsgBox(«Введены не все необходимые данные !!!»,
vbOKOnly + vbExclamation, «temper»)
Else: Command2.Enabled = True
End If

End Sub
Private Sub Command2_Click()
Dim q
s4 = s1 + s2 - s3
h4 = h1 + h2 - h3
A4 = A1 + A2 - A3
B4 = B1 + B2 - B3
C4 = C1 + C2 - C3

IO = 6
T(1) = 900

For i = 1 To 10 Step 1
T(i + 1) = T(i) + 50
X(i) = h4 - T(i) * s4 + A4 * (T(i) - 298) + B4 * (T(i) ^ 2 -
298 ^ 2) / 2 - C4 * (1 / T(i) - 1 / 298)
o1 = (-T(i)) * A4 * Log(T(i) / 298) - T(i) * B4 * (T(i) - 298)
o2 = T(i) * C4 * (1 / T(i) ^ 2 - 1 / (298 ^ 2)) / 2
Y(i) = o1 + o2
D(i) = X(i) + Y(i)
If Abs(D(i)) > 10000000# Then
GoTo er

```

```

Else
K(i) = Exp((-D(i)) / (T(i) * 8.31441))
End If
Next i

For p = 1 To 10
If D(p) * D(p + 1) < 0 Then
T1 = T(p)
T2 = T(p + 1)
End If
Next p

For j = 0 To 9 Step 1
Text2(j).Text = T(j + 1)

Text3(j).Text = D(j + 1)
Text4(j).Text = K(j + 1)
Next j

For i = 1 To 10 Step 1
T3 = (T1 + T2) / 2
Xo = h4 - T3 * s4 + A4 * (T3 - 298) + B4 * (T3 ^ 2 -
298 ^ 2) / 2 - C4 * (1 / T3 - 1 / 298)
Yo = -T3 * A4 * Log(T3 / 298) - B4 * (T3 - 298) * T3 +
T3 * C4 * (1 / T3 ^ 2 - 1 / (298 ^ 2)) / 2
g3 = Xo + Yo
Ko = Exp(-g3 / (T3 * 8.31441))

If g3 < 0 Then
T2 = T3
Else:
If g3 > 0 Then
If g3 < 0.5 Then
Text5(2).Text = T3
End If
T1 = T3
End If
End If
Next i

Text5(2).Text = T3
Text5(0).Text = g3
Text5(1).Text = Ko
If Abs(D(i)) > 10000000# Then
er:
q = MsgBox(«Были введены недопустимые значения»,
vbOKOnly + vbCritical, «temper»)
If q = vbOK Then
Text6.Text = ««
Text7.Text = ««
Text1.Text = ««

```

```
Text8.Text = ««
Text9.Text = ««
Text10.Text = ««
Text11.Text = ««
Text12.Text = ««
Text13.Text = ««
Text14.Text = ««
Text15.Text = ««
Text16.Text = ««
Text17.Text = ««
Text18.Text = ««
Text19.Text = ««

Command2.Enabled = False
End If
End If
End Sub

Private Sub Command3_Click()
Dim r
r = MsgBox(«Вы действительно хотите выйти из про-
граммы?», vbQuestion + vbYesNo, «temper»)
If r = vbYes Then
Unload Me
Else
Text1.Text = ««
Text6.Text = ««
Text7.Text = ««
Text8.Text = ««
Text9.Text = ««
Text10.Text = ««
Text11.Text = ««
Text12.Text = ««
Text13.Text = ««
Text14.Text = ««
Text15.Text = ««
Text16.Text = ««
Text17.Text = ««
Text18.Text = ««
Text19.Text = ««
For j = 0 To 9 Step 1
Text2(j).Text = ««
Text3(j).Text = ««
Text4(j).Text = ««
Next j
Text5(2).Text = ««
Text5(0).Text = ««
Text5(1).Text = ««
Command2.Enabled = False
End If
End Sub
```

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**Удельные электропроводности стандартных
растворов хлорида калия при различных температурах**

| <i>t</i> , °C | Значения удельной электропроводности κ , Ом ⁻¹ ·м ⁻¹ , при следующих молярных концентрациях | | |
|---------------|---|-------|--------|
| | 0,01 | 0,1 | 1 |
| 12 | 0,1070 | 0,979 | 8,689 |
| 13 | 0,1095 | 1,002 | 8,876 |
| 14 | 0,1121 | 1,025 | 9,063 |
| 15 | 0,1147 | 1,048 | 9,252 |
| 16 | 0,1173 | 1,072 | 9,441 |
| 17 | 0,1199 | 1,095 | 9,631 |
| 18 | 0,1225 | 1,119 | 9,822 |
| 19 | 0,1251 | 1,143 | 10,014 |
| 20 | 0,1278 | 1,167 | 10,207 |
| 21 | 0,1305 | 1,191 | 10,400 |
| 22 | 0,1332 | 1,215 | 10,554 |
| 23 | 0,1359 | 1,239 | 10,789 |
| 24 | 0,1386 | 1,264 | 10,984 |
| 25 | 0,1413 | 1,288 | 11,180 |
| 26 | 0,1441 | 1,313 | 11,377 |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

**Предельные молярные электропроводности ионов
в водных растворах**

| Ион | Предельные значения электропроводности $\lambda^0 \cdot 10^4$, Ом ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·м ² при различных температурах, °C | | | |
|----------------------------------|--|-----|-------|-----|
| | 0 | 18 | 25 | 100 |
| H ⁺ | 225 | 315 | 349,8 | 367 |
| OH ⁻ | 105 | 174 | 198,2 | 446 |
| CH ₃ COO ⁻ | 20 | 34 | 41 | 130 |

Тангенсы

| Градусы | Градусы | | | | | | | | | | |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| 0 | 0,0000 | 0,0017 | 0,0035 | 0,0052 | 0,0070 | 0,0087 | 0,0105 | 0,0122 | 0,0140 | 0,0157 | 0,0175 |
| 1 | 0,0175 | 0,0192 | 0,0209 | 0,0227 | 0,0244 | 0,0262 | 0,0279 | 0,0297 | 0,0344 | 0,0332 | 0,0349 |
| 2 | 0,0349 | 0,0367 | 0,0384 | 0,0402 | 0,0419 | 0,0437 | 0,0454 | 0,0472 | 0,0489 | 0,0507 | 0,0524 |
| 3 | 0,0524 | 0,0542 | 0,0559 | 0,0577 | 0,0594 | 0,0612 | 0,0629 | 0,0647 | 0,0664 | 0,0682 | 0,0699 |
| 4 | 0,0699 | 0,0717 | 0,0734 | 0,0752 | 0,0769 | 0,0787 | 0,0805 | 0,0822 | 0,0840 | 0,0857 | 0,0875 |
| | | | | | | | | | | | |
| 5 | 0,0875 | 0,0892 | 0,0910 | 0,0928 | 0,0945 | 0,0963 | 0,0981 | 0,0998 | 0,1016 | 0,1033 | 0,1051 |
| 6 | 0,1051 | 0,1069 | 0,1086 | 0,1104 | 0,1122 | 0,1139 | 0,1157 | 0,1175 | 0,1192 | 0,1210 | 0,1228 |
| 7 | 0,1228 | 0,1246 | 0,1263 | 0,1281 | 0,1299 | 0,1317 | 0,1334 | 0,1352 | 0,1370 | 0,1388 | 0,1405 |
| 8 | 0,1405 | 0,1423 | 0,1441 | 0,1459 | 0,1477 | 0,1495 | 0,1512 | 0,1530 | 0,1548 | 0,1566 | 0,1584 |
| 9 | 0,1584 | 0,1602 | 0,1620 | 0,1638 | 0,1655 | 0,1673 | 0,1691 | 0,1709 | 0,1727 | 0,1745 | 0,1763 |
| | | | | | | | | | | | |
| 10 | 0,1763 | 0,1781 | 0,1799 | 0,1817 | 0,1835 | 0,1853 | 0,1871 | 0,1890 | 0,1908 | 0,1926 | 0,1944 |
| 11 | 0,1944 | 0,1962 | 0,1980 | 0,1998 | 0,2016 | 0,2035 | 0,2053 | 0,2071 | 0,2089 | 0,2107 | 0,2126 |
| 12 | 0,2126 | 0,2144 | 0,2162 | 0,2180 | 0,2199 | 0,2217 | 0,2235 | 0,2254 | 0,2272 | 0,2290 | 0,2309 |
| 13 | 0,2309 | 0,2327 | 0,2345 | 0,2364 | 0,2382 | 0,2401 | 0,2419 | 0,2438 | 0,2456 | 0,2475 | 0,2493 |
| 14 | 0,2493 | 0,2512 | 0,2530 | 0,2549 | 0,2568 | 0,2586 | 0,2605 | 0,2623 | 0,2642 | 0,2661 | 0,2679 |

| Градусы | Градусы | | | | | | | | | | |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| 15 | 0,2679 | 0,2698 | 0,2717 | 0,2736 | 0,2754 | 0,2773 | 0,2792 | 0,2811 | 0,2830 | 0,2849 | 0,2867 |
| 16 | 0,2867 | 0,2886 | 0,2905 | 0,2924 | 0,2943 | 0,2962 | 0,2981 | 0,3000 | 0,3010 | 0,3038 | 0,3057 |
| 17 | 0,3057 | 0,3076 | 0,3096 | 0,3115 | 0,3134 | 0,3153 | 0,3172 | 0,3191 | 0,3211 | 0,3230 | 0,3249 |
| 18 | 0,3249 | 0,3269 | 0,3288 | 0,3307 | 0,3327 | 0,3346 | 0,3365 | 0,3385 | 0,3404 | 0,3424 | 0,3443 |
| 19 | 0,3443 | 0,3463 | 0,3482 | 0,3502 | 0,3522 | 0,3541 | 0,3561 | 0,3581 | 0,3600 | 0,3620 | 0,3640 |
| | | | | | | | | | | | |
| 20 | 0,3640 | 0,3659 | 0,3679 | 0,3699 | 0,3719 | 0,3739 | 0,3759 | 0,3779 | 0,3799 | 0,3819 | 0,3839 |
| 21 | 0,3839 | 0,3859 | 0,3879 | 0,3899 | 0,3919 | 0,3939 | 0,3959 | 0,3979 | 0,4000 | 0,4020 | 0,4040 |
| 22 | 0,4040 | 0,4061 | 0,4081 | 0,4101 | 0,4122 | 0,4142 | 0,4163 | 0,4183 | 0,4204 | 0,4224 | 0,4245 |
| 23 | 0,4245 | 0,4265 | 0,4286 | 0,4307 | 0,4327 | 0,4348 | 0,4469 | 0,4390 | 0,4411 | 0,4431 | 0,4452 |
| 24 | 0,4452 | 0,4473 | 0,4494 | 0,4515 | 0,4536 | 0,4557 | 0,4578 | 0,4599 | 0,4621 | 0,4642 | 0,4663 |
| | | | | | | | | | | | |
| 25 | 0,4663 | 0,4684 | 0,4706 | 0,4727 | 0,4748 | 0,4770 | 0,4791 | 0,4813 | 0,4834 | 0,4856 | 0,4877 |
| 26 | 0,4877 | 0,4899 | 0,4921 | 0,4942 | 0,4964 | 0,4986 | 0,5008 | 0,5029 | 0,5051 | 0,5073 | 0,5095 |
| 27 | 0,5095 | 0,5117 | 0,5139 | 0,5161 | 0,5184 | 0,5206 | 0,5228 | 0,5250 | 0,5272 | 0,5295 | 0,5317 |
| 28 | 0,5317 | 0,5340 | 0,5362 | 0,5384 | 0,5407 | 0,5430 | 0,5452 | 0,5475 | 0,5498 | 0,5520 | 0,5543 |
| 29 | 0,5543 | 0,5566 | 0,5589 | 0,5612 | 0,5635 | 0,5658 | 0,5681 | 0,5704 | 0,5727 | 0,5750 | 0,5774 |

| Градусы | Градусы | | | | | | | | | | |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| 30 | 0,5774 | 0,5797 | 0,5820 | 0,5844 | 0,5867 | 0,5890 | 0,5914 | 0,5938 | 0,5961 | 0,5985 | 0,6009 |
| 31 | 0,6009 | 0,6032 | 0,6056 | 0,6080 | 0,6104 | 0,6128 | 0,6152 | 0,6176 | 0,6200 | 0,6224 | 0,6249 |
| 32 | 0,6249 | 0,6273 | 0,6297 | 0,6322 | 0,6346 | 0,6371 | 0,6395 | 0,6420 | 0,6445 | 0,6469 | 0,6494 |
| 33 | 0,6494 | 0,6519 | 0,6544 | 0,6569 | 0,6594 | 0,6619 | 0,6644 | 0,6669 | 0,6694 | 0,6720 | 0,6745 |
| 34 | 0,6745 | 0,6771 | 0,6796 | 0,6822 | 0,6847 | 0,6873 | 0,6899 | 0,6924 | 0,6950 | 0,6976 | 0,7002 |
| | | | | | | | | | | | |
| 35 | 0,7002 | 0,7024 | 0,7054 | 0,7080 | 0,7107 | 0,7133 | 0,7159 | 0,7186 | 0,7212 | 0,7239 | 0,7265 |
| 36 | 0,7265 | 0,7292 | 0,7319 | 0,7346 | 0,7373 | 0,7400 | 0,7427 | 0,7454 | 0,7381 | 0,7508 | 0,7536 |
| 37 | 0,7536 | 0,7563 | 0,7590 | 0,7618 | 0,7646 | 0,7673 | 0,7701 | 0,7729 | 0,7757 | 0,7785 | 0,7813 |
| 38 | 0,7813 | 0,7841 | 0,7869 | 0,7898 | 0,7926 | 0,7954 | 0,7983 | 0,8012 | 0,8040 | 0,8069 | 0,8098 |
| 39 | 0,8098 | 0,8127 | 0,8156 | 0,8185 | 0,8214 | 0,8243 | 0,8273 | 0,8302 | 0,8332 | 0,8361 | 0,8391 |
| | | | | | | | | | | | |
| 40 | 0,8391 | 0,8421 | 0,8451 | 0,8481 | 0,8511 | 0,8541 | 0,8571 | 0,8601 | 0,8632 | 0,8662 | 0,8693 |
| 41 | 0,8693 | 0,8724 | 0,8754 | 0,8785 | 0,8816 | 0,8847 | 0,8878 | 0,8910 | 0,8941 | 0,8972 | 0,9004 |
| 42 | 0,9004 | 0,9036 | 0,9067 | 0,9099 | 0,9131 | 0,9163 | 0,9195 | 0,9228 | 0,9260 | 0,9293 | 0,9325 |
| 43 | 0,9325 | 0,9358 | 0,9391 | 0,9424 | 0,9457 | 0,9490 | 0,9523 | 0,9556 | 0,9590 | 0,9623 | 0,9657 |
| 44 | 0,9657 | 0,9691 | 0,9725 | 0,9759 | 0,9793 | 0,9827 | 0,9861 | 0,9896 | 0,9930 | 0,9965 | 1,0000 |

| Градусы | Градусы | | | | | | | | | | |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| 45 | 1,0000 | 1,0035 | 1,0070 | 1,0105 | 1,0141 | 1,0176 | 1,0212 | 1,0247 | 1,0283 | 1,0319 | 1,0355 |
| 46 | 1,0355 | 1,0392 | 1,0428 | 1,0464 | 1,0501 | 1,0538 | 1,0575 | 1,0612 | 1,0649 | 1,0686 | 1,0724 |
| 47 | 1,0724 | 1,0761 | 1,0799 | 1,0837 | 1,0875 | 1,0913 | 1,0951 | 1,0999 | 1,1028 | 1,1067 | 1,1106 |
| 48 | 1,1106 | 1,1145 | 1,1184 | 1,1224 | 1,1263 | 1,1303 | 1,1343 | 1,1383 | 1,1423 | 1,1463 | 1,1504 |
| 49 | 1,1504 | 1,1544 | 1,1585 | 1,1626 | 1,1667 | 1,1708 | 1,175 | 1,1792 | 1,1833 | 1,1875 | 1,1918 |
| | | | | | | | | | | | |
| 50 | 1,1918 | 1,196 | 1,2002 | 1,2045 | 1,2088 | 1,2131 | 1,2174 | 1,2218 | 1,2261 | 1,2305 | 1,2349 |
| 51 | 1,2349 | 1,2393 | 1,2437 | 1,2483 | 1,2527 | 1,2572 | 1,2617 | 1,2662 | 1,2708 | 1,2753 | 1,2799 |
| 52 | 1,2799 | 1,2846 | 1,2892 | 1,2938 | 1,2985 | 1,3032 | 1,3079 | 1,3127 | 1,3175 | 1,3222 | 1,327 |
| 53 | 1,327 | 1,3319 | 1,3367 | 1,3416 | 1,3465 | 1,3514 | 1,3564 | 1,3613 | 1,3663 | 1,3713 | 1,3764 |
| 54 | 1,3764 | 1,3814 | 1,3865 | 1,3916 | 1,3968 | 1,4019 | 1,4071 | 1,4124 | 1,4176 | 1,4229 | 1,4281 |
| | | | | | | | | | | | |
| 55 | 1,4281 | 1,4335 | 1,4388 | 1,4442 | 1,4496 | 1,455 | 1,4605 | 1,4659 | 1,4715 | 1,477 | 1,4826 |
| 56 | 1,4826 | 1,4882 | 1,4938 | 1,4994 | 1,5051 | 1,5108 | 1,5166 | 1,5224 | 1,5282 | 1,534 | 1,5399 |
| 57 | 1,5399 | 1,5458 | 1,5517 | 1,5577 | 1,5637 | 1,5697 | 1,5757 | 1,5818 | 1,588 | 1,5941 | 1,6003 |
| 58 | 1,6003 | 1,6066 | 1,6128 | 1,6191 | 1,6255 | 1,6319 | 1,6383 | 1,6447 | 1,6512 | 1,6577 | 1,6643 |
| 59 | 1,6643 | 1,6709 | 1,6725 | 1,6842 | 1,6909 | 1,6977 | 1,7045 | 1,7113 | 1,7182 | 1,7251 | 1,7321 |

| Градусы | Градусы | | | | | | | | | | |
|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| 60 | 1,7321 | 1,7391 | 1,7461 | 1,7532 | 1,7603 | 1,7675 | 1,7747 | 1,782 | 1,7893 | 1,7966 | 1,804 |
| 61 | 1,804 | 1,8115 | 1,819 | 1,8265 | 1,8341 | 1,8418 | 1,8495 | 1,8572 | 1,865 | 1,8728 | 1,8807 |
| 62 | 1,8807 | 1,8887 | 1,8967 | 1,9047 | 1,9128 | 1,921 | 1,9292 | 1,9375 | 1,9458 | 1,9542 | 1,9626 |
| 63 | 1,9626 | 1,9711 | 1,9797 | 1,9883 | 1,997 | 2,0057 | 2,0145 | 2,0233 | 2,0323 | 2,0413 | 2,0503 |
| 64 | 2,0503 | 2,0594 | 2,0686 | 2,0778 | 2,0872 | 2,0965 | 2,106 | 2,1155 | 2,1251 | 2,1348 | 2,1445 |
| | | | | | | | | | | | |
| 65 | 2,1445 | 2,1543 | 2,1642 | 2,1742 | 2,1842 | 2,1943 | 2,2045 | 2,2148 | 2,2251 | 2,2355 | 2,246 |
| 66 | 2,246 | 2,2566 | 2,2673 | 2,2781 | 2,2889 | 2,2998 | 2,3109 | 2,322 | 2,3332 | 2,3445 | 2,3555 |
| 67 | 2,3555 | 2,3673 | 2,3798 | 2,3906 | 2,4023 | 2,4142 | 2,4262 | 2,4383 | 2,4504 | 2,4627 | 2,4751 |
| 68 | 2,4751 | 2,4876 | 2,5002 | 2,5129 | 2,5257 | 2,5386 | 2,5517 | 2,5649 | 2,5782 | 2,5916 | 2,6051 |
| 69 | 2,6051 | 2,6287 | 2,6325 | 2,6464 | 2,6605 | 2,6746 | 2,6889 | 2,7034 | 2,7179 | 2,7326 | 2,7475 |
| | | | | | | | | | | | |
| 70 | 2,7475 | 2,7625 | 2,7776 | 2,7927 | 2,8083 | 2,8239 | 2,8397 | 2,8556 | 2,8716 | 2,8878 | 2,9042 |
| 71 | 2,9042 | 2,9208 | 2,9375 | 2,9544 | 2,9714 | 2,9887 | 3,0061 | 3,0237 | 3,0415 | 3,0595 | 3,0777 |
| 72 | 3,0777 | 3,0961 | 3,1146 | 3,1334 | 3,1524 | 3,1716 | 3,191 | 3,2106 | 3,2305 | 3,2506 | 3,2709 |
| 73 | 3,2709 | 3,2914 | 3,3122 | 3,3332 | 3,3544 | 3,3759 | 3,3977 | 3,4197 | 3,442 | 3,4646 | 3,4874 |
| 74 | 3,4874 | 3,5105 | 3,5329 | 3,5576 | 3,5816 | 3,6059 | 3,6305 | 3,6554 | 3,6806 | 3,7062 | 3,7321 |

| Градусы | Градусы | | | | | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--|
| | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 | |
| 75 | 3,7321 | 3,7583 | 3,7848 | 3,8118 | 3,8391 | 3,8667 | 3,8947 | 3,9232 | 3,952 | 3,9812 | 4,0108 | |
| 76 | 4,0108 | 4,0408 | 4,0713 | 4,1022 | 4,1335 | 4,1653 | 4,1976 | 4,2303 | 4,2635 | 4,2972 | 4,3315 | |
| 77 | 4,3315 | 4,3662 | 4,4015 | 4,4373 | 4,4737 | 4,5107 | 4,5483 | 4,5864 | 4,6252 | 4,6646 | 4,7046 | |
| 78 | 4,7046 | 4,7453 | 4,7867 | 4,8288 | 4,8716 | 4,9152 | 4,9594 | 5,0045 | 5,0504 | 5,097 | 5,1446 | |
| 79 | 5,1446 | 5,1929 | 5,2422 | 5,2924 | 5,3435 | 5,3955 | 5,4486 | 5,5026 | 5,5578 | 5,614 | 5,6713 | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 80 | 5,6713 | 5,7297 | 5,7894 | 5,8502 | 5,9124 | 5,9758 | 6,0405 | 6,1066 | 6,1742 | 6,2432 | 6,3138 | |
| 81 | 6,3138 | 6,3859 | 6,4596 | 6,535 | 6,6122 | 6,6912 | 6,772 | 6,8548 | 6,9395 | 7,0264 | 7,1154 | |
| 82 | 7,1154 | 7,2066 | 7,3002 | 7,3962 | 7,4947 | 7,5958 | 7,6996 | 7,8062 | 7,9158 | 8,0285 | 8,1443 | |
| 83 | 8,1443 | 8,2636 | 8,3863 | 8,5126 | 8,6427 | 8,7769 | 8,9152 | 9,0579 | 9,2052 | 9,3572 | 9,5144 | |
| 84 | 9,5144 | 9,6768 | 9,8448 | 10,0187 | 10,1988 | 10,3854 | 10,5789 | 10,7797 | 10,9882 | 11,2048 | 11,4301 | |
| | | | | | | | | | | | | |
| 85 | 11,4301 | 11,6645 | 11,9087 | 12,1632 | 12,4288 | 12,7062 | 12,9962 | 13,2996 | 13,6174 | 13,9507 | 14,3007 | |
| 86 | 14,3007 | 14,6685 | 15,0557 | 15,4638 | 15,8945 | 16,3499 | 16,8319 | 17,3432 | 17,8863 | 18,4645 | 19,0811 | |
| 87 | 19,0811 | 19,7403 | 20,4465 | 21,2049 | 22,0217 | 22,9038 | 23,8593 | 24,8978 | 26,0307 | 27,2715 | 28,6363 | |
| 88 | 28,6363 | 30,1446 | 31,8205 | 33,6935 | 35,8006 | 38,1885 | 40,9174 | 44,0661 | 47,7395 | 52,0807 | 57,29 | |
| 89 | 57,29 | 63,6567 | 71,6151 | 81,847 | 95,4895 | 114,589 | 143,237 | 190,984 | 296,478 | 572,957 | ∞ | |

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Значения констант K_η и α для некоторых полимеров

| Полимер | Растворитель | t опыта, °C | $K_\eta \cdot 10^4$ | α | Область молекулярных масс, $M \cdot 10^{-5}$ |
|----------------------------------|--------------|---------------|---------------------|----------|--|
| Полистирол | Толуол | 30 | 3,7 | 0,62 | 2,0–18,0 |
| Полиметилметакрилат | Хлороформ | 20 | 0,49 | 0,82 | 0,56–9,8 |
| Поливинилацетат | Ацетон | 50 | 2,8 | 0,67 | 0,77–8,5 |
| Полиизопрен (натуральный каучук) | Толуол | — | 5,02 | 0,67 | 0,40–15,0 |
| Поливиниловый спирт | Вода | 30 | 5,9 | 0,67 | 0,44–1,1 |

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей. — М. : Мир, 1979.
2. Айвазов, Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции : учеб. пособие для институтов. — М. : Высш. шк., 1973.
3. Дамаскин, Б. Б. Основы теоретической электрохимии / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. — М. : Высш. шк., 1978.
4. Даниэлс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэлс, Р. Олберти ; пер. с англ. — М. : Мир, 1978.
5. Добош, Д. Электрохимические константы. — М. : Мир, 1980.
6. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии. — М. : Химия, 1978.
7. Коровин, Н. В. Общая химия : учебник для технических направ. и спец. вузов. — Изд. 8-е, стер. — М. : Высш. шк., 2007.
8. Кругляков, П. М. Пена и пенные пленки / П. М. Кругляков, Д. Р. Ексерова. — М. : Химия, 1990.
9. Кругляков, П. М. Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / П. М. Кругляков, Т. Н. Хаскова. — Изд. 3-е, испр. — М. : Высш. шк., 2010.
10. Кузнецов, В. В. Физическая и коллоидная химия. — М. : Высш. шк., 1974.
11. Малахова, А. Я. Практикум по физической и коллоидной химии. — Минск : Вышейш. школа, 1974.
12. Практикум по коллоидной химии / под ред. И. С. Лаврова. — М. : Высш. шк., 1983.
13. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. — М. : Химия, 1974.
14. Практикум по физической химии / под ред. С. В. Горбачева. — М. : Высш. шк., 1963.
15. Практикум по физической химии / под ред. И. В. Кудряшова. — М. : Высш. шк., 1986.
16. Практикум по электрохимии / под ред. Б. Б. Дамаскина. — М. : Высш. шк., 1991.
17. Руданов, Е. С. Практикум по физической химии и кинетике : учеб. пособие. — Новосибирск : Изд-во НГУ, 1966.
18. Справочник химика / под ред. Б. П. Никольского. — М. : Химия, 1967. — Т. 3.
19. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. — М. : Химия, 1976.
20. Фридригсберг, Д. А. Курс коллоидной химии : учебник для вузов. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — Л. : Химия, 1984.
21. Хаскова, Т. Н. Коллоидная химия / Т. Н. Хаскова, П. М. Кругляков. — Пенза : ПГУАС, 2003.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Предисловие | 3 |
| Глава первая. Физическая химия | 5 |
| 1.1. Термодинамика физико-химических процессов | 5 |
| 1.1.1. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса .. | 5 |
| 1.1.2. Интегральная теплота растворения | 9 |
| 1.1.3. Устройство калориметрической установки | 10 |
| 1.1.4. Построение графика для определения действительного изменения температуры | 11 |
| 1.1.5. Определение константы калориметра | 13 |
| 1.1.6. Расчет теплового эффекта | 13 |
| <i>Лабораторная работа № 1. Определение теплоты растворения соли в воде</i> | 14 |
| <i>Лабораторная работа № 2. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации</i> | 16 |
| <i>Лабораторная работа № 3. Определение температуры разложения известняка по термодинамическим параметрам</i> | 18 |
| 1.2. Растворы | 22 |
| <i>Лабораторная работа № 4. Определение молярной массы нафталина</i> | 22 |
| <i>Лабораторная работа № 5. Определение константы диссоциации уксусной кислоты</i> | 28 |
| 1.3. Электрохимические процессы | 44 |
| 1.3.1. Электродные потенциалы и гальванические элементы .. | 44 |
| <i>Лабораторная работа № 6. Определение напряжения гальванических элементов</i> | 58 |
| 1.3.2. Электрохимическая коррозия металлов | 62 |
| <i>Лабораторная работа № 7. Коррозия металлов</i> | 75 |
| 1.4. Фазовые равновесия | 78 |
| 1.4.1. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой | 81 |
| 1.4.2. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в твердой фазе | 85 |
| <i>Лабораторная работа № 8. Термический анализ двухкомпонентной системы $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$</i> | 87 |

| | |
|---|-----|
| 1.5. Кинетика химических реакций | 91 |
| 1.5.1. Скорость гомогенной и гетерогенной реакций | 91 |
| 1.5.2. Закон действующих масс | 93 |
| 1.5.3. Обратимые и необратимые реакции | 94 |
| 1.5.4. Факторы, влияющие на скорость химических реакций | 95 |
| 1.5.5. Кинетическая классификация реакций | 97 |
| <i>Лабораторная работа № 9. Определение скорости инверсии сахарозы</i> | 101 |
| Глава вторая. Коллоидная химия | 108 |
| 2.1. Поверхностные явления | 108 |
| <i>Лабораторная работа № 10. Смачивание и растекание</i> | 108 |
| <i>Лабораторная работа № 11. Адсорбция на поверхности раздела жидкость/газ</i> | 116 |
| <i>Лабораторная работа № 12. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело/жидкость</i> | 123 |
| 2.2. Дисперсные системы (золи, гели) | 126 |
| 2.2.1. Образование и строение двойного электрического слоя. Строение мицеллы золей | 129 |
| 2.2.2. Взаимодействие частиц в дисперсных системах и их устойчивость | 134 |
| 2.2.3. Получение гидрофобных золей | 138 |
| <i>Лабораторная работа № 13. Получение и свойства гидрофобных золей (коллоидных растворов)</i> | 138 |
| <i>Лабораторная работа № 14. Коагуляция золей электролитами</i> | 141 |
| <i>Лабораторная работа № 15. Коллоидная защита</i> | 143 |
| <i>Лабораторная работа № 16. Получение гидрогелей кремнезема</i> | 146 |
| 2.3. Эмульсии | 149 |
| <i>Лабораторная работа № 17. Получение эмульсий и изучение их свойств</i> | 157 |
| 2.4. Пены | 159 |
| <i>Лабораторная работа № 18. Получение пены. Создание высокого капиллярного давления в пене. Кондуктометрическое определение кратности (n) пены</i> | 168 |
| <i>Лабораторная работа № 19. Влияние давления на устойчивость пены</i> | 170 |
| <i>Лабораторная работа № 20. Определение давления в каналах Плато — Гиббса пены с помощью капиллярного микроманометра</i> | 171 |
| <i>Лабораторная работа № 21. Определение дисперсности пены методом измерения давления в каналах Плато — Гиббса</i> | 173 |
| 2.5. Седиментационный анализ суспензий | 174 |
| <i>Лабораторная работа № 22. Седиментационный анализ суспензии кварцевого порошка в воде</i> | 181 |
| 2.6. Вискозиметрический анализ | 183 |
| 2.6.1. Средняя относительная молекулярная масса полимеров | 183 |
| 2.6.2. Краткая характеристика методов определения относительной молекулярной массы полимеров | 185 |

| | |
|---|------------|
| 2.6.3. Основы теории вязкости разбавленных растворов полимеров | 186 |
| 2.6.4. Определение относительной молекулярной массы полимеров по величине вязкости их растворов | 187 |
| <i>Лабораторная работа № 23. Определение относительной молекулярной массы полимеров</i> | <i>188</i> |
| Заключение | 192 |
| Приложения | 193 |
| Библиографический список | 205 |

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Стоярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 15.07.20.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108¹/₃₂.

Печать офсетная. Усл. п. л. 10,92. Тираж 30 экз.

Заказ № 741-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.