

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра химии

# ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Гомель 2009

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
**УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ**  
**«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОР-**  
**ТА»**

**Кафедра химии**

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ**  
**ХИМИЯ**

**Учебно-методическое пособие**

*Одобрено методической комиссией факультета ПГС*

**Гомель 2009**

**УДК 541.1+541.18 (075.8)**

**ББК 24.6**

**Ф50**

**Авторы: А. С Неверов, О. А. Стоцкая, О. А. Ермолович, Л. В. Самусева.**

**Рецензент – канд. хим. наук, доцент Ю.А. Пролесковский ( УО «ГГУ им. Ф. Скорины»)**

**Физическая и коллоидная химия : учеб.-метод. пособие / А.С. Неверов [и др.] ; М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель: БелГУТ, 2009. – 126 с.  
ISBN 978-985-468-486-4**

Приведены 15 лабораторных работ по физической и коллоидной химии. При выполнении работ студенты знакомятся с измерительными приборами, с новыми методами химического эксперимента, а также выполняют расчеты.

Даны подробные теоретические сведения, необходимые для понимания процессов, происходящих при выполнении лабораторных работ, включены вопросы для самопроверки.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, где читается курс физической и коллоидной химии.

УДК 541.1+541.18(075.8)

ББК 24.6

ISBN 978-985-468-486-4

© Оформление. УО «БелГУТ», 2009

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<b>1 Общие положения</b> .....	6
1.1 Составление отчета.....	6
1.2 Правила техники безопасности.....	6
1.3 Правила пожарной безопасности.....	7
1.4 Первая помощь при несчастных случаях.....	7
<b>2 Жидкое состояние вещества</b> .....	8
2.1 Жидкие растворы.....	9
2.2 Взаимная растворимость жидкостей.....	14
2.3 Экспериментальные работы.....	17
<i>Работа 1.</i> Определение температуры кипения чистого вещества и раствора по методу Сиволобова.....	17
<i>Работа 2.</i> Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе.....	19
<i>Работа 3.</i> Определение коэффициента распределения вещества между двумя различными растворителями.....	21
<i>Работа 4.</i> Изучение удельной рефракции смесей жидких углеводов.....	24
<b>3 Кинетика химических реакций</b> .....	27
3.1 Скорость химических реакций.....	27
3.2 Порядок реакции.....	28
3.3 Химическое равновесие.....	30
3.4 Катализ.....	33
3.5 Экспериментальные работы.....	34
<i>Работа 5.</i> Изучение скорости инверсии тростникового сахара.....	34
<i>Работа 6.</i> Исследование кинетики химических реакций методом симплекс-решетчатого планирования.....	40
<b>4 Термодинамика</b> .....	47
4.1. Термохимия.....	47
4.2 Фазовый анализ полимерных композитов.....	51
4.3 Экспериментальные работы.....	55
<i>Работа 7.</i> Тепловой эффект растворения и гидратации безводной соли.....	55
<i>Работа 8.</i> Методика построения кривых охлаждения.....	56
<b>5 Электрохимия</b> .....	63
5.1 Электродные потенциалы.....	63
5.2 Гальванический элемент.....	66
5.4 Коррозия и защита металлов.....	71
5.5 Экспериментальные работы.....	74
<i>Работа 9.</i> Исследование ЭДС гальванических элементов.....	74
<i>Работа 10.</i> Коррозия и защита металлов.....	76

<b>6 Дисперсные системы</b> .....	78
6.1 Признаки дисперсных систем.....	78
6.2 Классификация дисперсных систем.....	78
<b>7 Поверхностные явления и поверхностное натяжение</b> .....	80
7.1 Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.....	80
7.2 Адгезия, смачивание и растекание жидкости.....	84
7.3 Капиллярное давление.....	86
7.4 Экспериментальная работа.....	88
<i>Работа 11. Определение поверхностного натяжения жидкости</i> .....	88
<b>8 Адсорбция</b> .....	89
8.1 Экспериментальная работа.....	93
<i>Работа 12. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем</i> .....	93
<b>9 Методы получения дисперсных систем</b> .....	96
<b>10 Коагуляция и устойчивость дисперсных систем</b> .....	102
10.1 Экспериментальная работа.....	103
<i>Работа 13. Получение и коагуляция коллоидных растворов</i> .....	103
<b>11 Электрокинетические свойства дисперсных систем</b> .....	107
11.1 Экспериментальная работа.....	109
<i>Работа 14. Электрические свойства дисперсных систем. Определение дзета-потенциала золя</i> .....	109
<b>12 Растворы высокомолекулярных соединений</b> .....	111
12.1 Общие сведения.....	111
12.2 Полимерные электролиты.....	114
12.3 Защитное действие растворов ВМС.....	116
12.4 Вязкость коллоидов и растворов ВМС.....	116
12.5 Экспериментальная работа.....	119
<i>Работа 15. Определение вязкости растворов ВМС</i> .....	119
<b>Список литературы</b> .....	122
<b>Приложение А Стандартные электродные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах</b> .....	123

## **ВВЕДЕНИЕ**

В пособии перед описанием лабораторных работ дается теоретическое введение. Оно необходимо, так как лабораторные занятия часто начинаются раньше, чем закончено чтение лекций по курсу физической и коллоидной химии. В теоретическом введении представлен комплекс знаний, позволяющий студенту самостоятельно подготовить каждую работу.

Назначение пособия – помочь студенту не только хорошо усвоить основные законы физической и коллоидной химии, но и ознакомиться с ее экспериментальными методами.

Лабораторные занятия – одно из важнейших звеньев учебного процесса. Пособие по физической и коллоидной химии включает 15 лабораторных работ.

Для выполнения каждой лабораторной работы необходимо:

- 1) ознакомиться по рекомендуемому учебнику с тем разделом физической и коллоидной химии, к которому относится данная лабораторная работа;
- 2) внимательно прочитать и понять содержание теоретического введения к выполняемой лабораторной работе, физический смысл размерности величин, которые используются при решении практической задачи, а также цель работы, которую необходимо отчетливо представлять, чтобы вполне сознательно выполнить экспериментальную работу;
- 3) ознакомиться со схемой и описанием прибора, перечнем необходимой посуды и реактивов и порядком составления отчета;
- 4) выполнить опыт;
- 5) составить отчет о работе;
- 6) ответить на контрольные вопросы.

# 1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

## 1.1 Составление отчета

По окончании каждой лабораторной работы составляется отчет. В отчете необходимо указать номер работы, ее название и дату выполнения. Затем записать основные уравнения и формулы, при использовании которых были выполнены соответствующие расчеты. Полученные данные занести в таблицу, рассчитать средние величины и произвести расчеты с указанием размерности полученных величин.

*Примечание* – В случае, если одна из полученных экспериментальных величин намного отличается от других, она отбрасывается и не учитывается при подсчете средней величины.

При выполнении некоторых лабораторных работ требуется построить графики. От правильности построения графиков, выбора масштабов по осям координат в значительной мере зависит правильность и точность ответа. При построении графиков, как правило, следует выбирать по возможности более крупные масштабы и обязательно указывать по осям координат единицы измерения.

## 1.2 Правила техники безопасности

1 Не трогайте, не включайте и не выключайте без разрешения преподавателя рубильники и электрические приборы.

2 Не загромождайте свое рабочее место лишними предметами.

3 Нельзя брать вещества руками и пробовать их на вкус. При определении веществ по запаху склянку следует держать на расстоянии и направлять движением руки воздух от отверстия склянки к носу.

4 Опыты с ядовитыми веществами следует проводить в вытяжном шкафу.

5 При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду.

6 Нельзя наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить из сосуда.

7 Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно

вливают кислоту в воду.

8 Все опыты с концентрированными кислотами и щелочами следует проводить только в вытяжном шкафу.

9 С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов.

### **1.3 Правила пожарной безопасности**

1 Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2 При проведении опытов, в которых может произойти самовозгорание, необходимо иметь под руками песок, войлок и т.п.

3 В случае воспламенения горючих веществ быстро погасите горелку, выключите электронагревательные приборы, оставьте сосуд с огнеопасным веществом и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте войлоком, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой.

4 Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду; до прихода пожарной команды воспользуйтесь углекислотным огнетушителем.

### **1.4 Первая помощь при несчастных случаях**

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, – порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. В особо серьезных случаях необходимо немедленно обратиться к врачу.

Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1 При ранении стеклом удалите осколки из раны, смажьте края раны раствором иода и перевяжите бинтом.

2 При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем либо разбавленной уксусной кислотой (в случае ожога щелочью), либо раствором соды (в случае ожога кислотой), а затем опять водой.

3 При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место обработайте свежеприготовленным раствором перманганата калия, смажьте обожженное место мазью от ожога. Можно присыпать ожог пищевой содой и забинтовать.

4 При химических ожогах глаз обильно промойте глаза водой, используя глазную ванночку, а затем обратитесь к врачу.

## 2 ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Жидкое состояние характеризуется наличием у веществ собственного объема, но отсутствием собственной формы. Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами. Поэтому при рассмотрении их свойств используют два различных подхода.

Первые попытки создать теорию жидкого состояния были основаны на допущении аналогии между ними и газообразными состоянием. Однако многочисленные попытки вывода уравнений состояния жидкостей, основанные на представлении об аналогии газов и жидкостей, положительных результатов не дали.

Позднее, с использованием методов рентгеновского анализа и др., было показано, что в жидкостях при невысоких температурах может наблюдаться некоторая упорядоченность в расположении частиц (ближний порядок). Это послужило поводом для создания теорий жидкого состояния из кристаллоподобных моделей.

В случае так называемых простых жидкостей, состоящих из сферических симметричных частиц (сжиженные инертные газы, бензол, четыреххлористый углерод), осуществляется в основном дисперсионное взаимодействие (возникает в результате взаимного притяжения так называемых мгновенных диполей). Структура и физические свойства остальных жидкостей зависят от химических особенностей образующих их частиц, от характера и интенсивности сил, действующих между этими частицами. Иногда молекулы ассоциируются в результате образования так называемой водородной связи, которая возникает между атомами водорода и кислорода, азота, фтора, хлора и других элементов. Благодаря водородной связи молекулы соединяются в димеры и полимеры, имеющие линейное, разветвленное или циклическое строение.

С наличием водородных связей в жидкостях связан ряд их особенностей: возникающая при этом ассоциация молекул приводит к повышению температуры кипения, к аномалиям в растворимости и т. д.

При смешении разнородных жидкостей могут образовываться химические и другие виды связей.

Специфические особенности жидкого состояния – интенсивное взаимодействие частиц, их большая неупорядоченность – затрудняют теоретическое прогнозирование свойств жидкости. Предложено несколько эмпирических уравнений, которые удовлетворительно описывают некоторые свойства жидкостей.

Важнейшим жидким соединением является вода. Она принадлежит к числу веществ, имеющих полярное строение молекул. Полярность воды объясняется тем, что атомы, образующие ее молекулу, расположены не на одной линии, а в вершинах треугольника, причем угол НОН равен  $105^\circ$ . Водородной связью связаны не только две молекулы воды, но и большее их число, образуя при этом ассоциаты.

Аналогичные ассоциаты образуются и в твердой воде (во льду). При плавлении льда разрывается около 15 % водородных связей, а при нагревании воды до  $40^\circ\text{C}$  – около 50 %. В парах воды водородные связи практически отсутствуют.

От свойств свободной воды существенно отличаются свойства связанной воды (в белках, клетчатке, почве, крахмале). Связанная вода не замерзает при  $0^\circ\text{C}$ , в ней не растворяются вещества, хорошо растворимые в свободной воде, ее диэлектрическая проницаемость составляет 2,2, тогда как свободной воды – 81.

Из-за широкой распространенности в природе и той особой роли, которую вода играет в жизни организмов, она рассматривается в качестве важнейшего объекта, находящегося в жидком состоянии.

## 2.1 Жидкие растворы

Раствором называется однородная, гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов. Растворы могут существовать в любом агрегатном состоянии – твердом, жидком или газообразном. Общим признаком их является однофазность.

Компонентами раствора являются растворитель (среда) и растворенное вещество (или несколько веществ), равномерно распределенных в растворителе в виде молекул, атомов или ионов. Под растворителем обычно понимают то вещество, которое находится в таком же агрегатном состоянии, что и раствор в целом. Если агрегатное состояние веществ, составляющих раствор, одинаковое, то растворителем называют то из них, которое преобладает в данной системе. Например, в 5%-ном растворе сахара в воде последняя является растворителем, а сахар – растворенным веществом. В целом понятия «растворитель» и «растворенное вещество» имеют до некоторой степени условный характер. Например, в концентрированных растворах различие между растворенным веществом и растворителем менее очевидно. Для 50%-ного раствора этилового спирта и воды понятия равноправны, а для раствора, в котором содержится 95 % спирта и 5 % воды, последняя является растворенным веществом. Поэтому понятия «растворитель» и «растворенное вещество» целесообразно использовать в применении к разбавленным (неконцентрированным) растворам. Для растворов электролитов вода всегда является растворителем, даже если ее и очень мало.

Состав раствора или его концентрацию выражают различными способами.

**Молярная доля**  $x_i$  – отношение числа молей  $i$ -го вещества ( $N_i$ ) к общему числу молей всех компонентов в данном количестве раствора  $\Sigma N_i$ :

$$x_i = \frac{N_i}{\Sigma N_i}. \quad (2.1)$$

**Моляльность** ( $m$ ) – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя:

$$m = \frac{m_1 \cdot 1000}{M_1 m_2}, \quad (2.2)$$

где  $m_1$  – масса растворенного вещества, г;  $M_1$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль;  $m_2$  – масса растворителя, г.

**Молярная концентрация** ( $C_M$ ) – число молей растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m_1}{M_1 V}, \quad (2.3)$$

где  $V$  – объем раствора,  $\text{дм}^3$ .

**Нормальная концентрация или молярная концентрация эквивалента** ( $C_N$ ) – число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора:

$$C_N = \frac{m_1}{m_3 V}, \quad (2.4)$$

где  $m_3$  – эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации молекул растворенных веществ различают два основных класса растворов: *растворы электролитов* и *растворы неэлектролитов*. В особый класс выделяют также растворы высокомолекулярных соединений, свойства которых существенно отличаются от свойств растворов низкомолекулярных веществ из-за больших различий в размерах молекул растворенного вещества и растворителя.

Классификация растворов может быть основана также и на других признаках. Так, в зависимости от концентрации растворенного вещества различают растворы концентрированные и разбавленные; в зависимости от природы растворителя выделяют водные и неводные растворы; в зависимости от концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  – кислые, нейтральные и щелочные (основные).

Растворы неэлектролитов – бинарные или многокомпонентные молекулярные системы, состав которых может изменяться непрерывным образом (по крайней мере, в некоторых пределах). В отличие от растворов электролитов, в растворах неэлектролитов заряженные частицы в сколь-нибудь заметных концентрациях отсутствуют. Растворы неэлектролитов могут быть твердыми, жидкими и газообразными.

Растворы электролитов содержат в заметных концентрациях ионы – катионы и анионы, образующиеся в результате электролитической диссоциации молекул растворенного вещества. Растворитель (чистый или смешанный) обычно в сколь-нибудь значительной степени не диссоциирован. Растворы электролитов обладают способностью проводить электрический ток и относятся к проводникам второго рода.

Для описания всей совокупности взаимодействий, возникающих в растворах электролитов, можно формально описать, используя вместо концентраций активности ионов. Активность отдельного иона выражается в виде произведения концентрации иона на коэффициент активности. Поскольку концентрацию можно выражать в молярности, в молярной и в мольных долях, то имеется три шкалы активностей и коэффициентов активности:

$$a_i(m) = \gamma_i m_i; \quad a_i(C_M) = f_i C_i \quad \text{и} \quad a_i(N) = f_i^N N_i, \quad (2.5)$$

где  $\gamma_i$ ,  $f_i$  и  $f_i^N$  соответствующие коэффициенты активности.

Во всех концентрационных шкалах средние коэффициенты активности при бесконечном разбавлении раствора стремятся к единице, поскольку при этом ион – ионное взаимодействие стремится к нулю и раствор приобретает идеальные свойства.

Растворы, активности компонентов которых совпадают с их молярными долями, называются идеальными. Идеальные растворы подчиняются закону Рауля

$$P_1 = x_1 P_{0,1} = (1 - x_2) P_{0,1}, \quad (2.6)$$

где  $P_1$  – давление пара растворителя над раствором,  $P_0$  – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре, индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 – к нелетучему растворенному веществу,  $x_1$  и  $x_2$  – соответственно молярная доля растворителя и растворенного вещества.

Для неидеальных растворов уравнение (2.6) применимо, если молярная доля растворенного вещества  $x_2$  достаточно мала, и поэтому влиянием растворенного вещества можно пренебречь.

Уравнение (2.6) можно преобразовать:

$$\left( P_{0,1} - P_1 \right) / P_{0,1} = x_2 = n_2 / \left( n_1 + n_2 \right), \quad (2.7)$$

где  $P_{0,1} - P_1 = \Delta P$  – депрессия;  $n_1, n_2$  – число молей растворенного вещества и растворителя.

В разбавленном растворе неэлектролита число частиц совпадает с числом молекул, в то время как в разбавленном растворе электролита число частиц увеличивается в результате диссоциации и во столько же раз возрастает дисперсия. Поэтому для растворов электролитов в уравнение вводится поправка на диссоциацию, называемая изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа ( $i$ ). В этом случае уравнение (2.7) принимает вид:

$$(P_{0,1} - P_1) / P_{0,1} = iN_2 / (iN_2 + N_1) = ix_2. \quad (2.8)$$

Коэффициент  $i$  определяют по уравнению

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (2.9)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $v$  – число ионов, образующихся из одной молекулы.

*Применение закона Рауля.* Давление пара растворителя понижается при растворении в нем нелетучего вещества. Чтобы давление пара раствора соответствовало давлению чистого растворителя, необходимо нагреть раствор выше температуры кипения чистого растворителя. Температура, при которой жидкий раствор с данной концентрацией растворенного вещества при равновесии образует пар, давление которого равно внешнему давлению, называется температурой кипения раствора. Температура кипения разбавленного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, выше температуры кипения растворителя (рисунок 2.1) и повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества. Таким образом,

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 m, \quad (2.10)$$

где  $\Delta T_{\text{кип}}$  – повышение температуры кипения;  $K_3$  – эбулиоскопическая константа или моляльное повышение температуры кипения;  $m$  – моляльная концентрация раствора (моляльность).

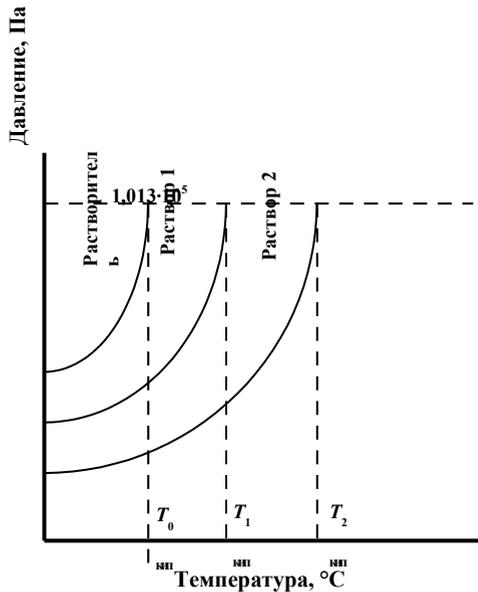


Рисунок 2.1 – Повышение температуры кипения разбавленных растворов  
 Значение  $K_s$  зависит от природы растворителя и рассчитывается по уравнению

$$K_s = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M}{1000 \Delta H_{\text{исп}}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2}{1000 \Delta h}, \quad (2.11)$$

где  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения растворителя;  $\Delta H_{\text{исп}}$  – энтальпия испарения растворителя;  $\Delta h$  – удельная теплота испарения растворителя.

Повышение температуры кипения, происходящее при добавлении к растворителю определенного количества растворяющегося вещества, позволяет рассчитать моляльность раствора и отсюда его молекулярную массу по уравнению

$$M_2 = 1000 K_s m_2 / (m_1 \Delta T_{\text{кип}}), \quad (2.12)$$

где  $M_2$  – молекулярная масса растворенного вещества;  $m_1$ ,  $m_2$  – масса растворителя и растворенного вещества соответственно.

Для разбавленных растворов электролитов уравнение (2.12) принимает вид:

$$M_2 = 1000 i K_s m_2 / (m_1 \Delta T_{\text{кип}}), \quad (2.13)$$

или  $\Delta T_{\text{кип}} = iK_3 m$ .

Коэффициент активности растворенного вещества ( $\gamma$ ) для очень разбавленных растворов можно найти по формуле

$$\ln \gamma = -2j, \quad (2.14)$$

где  $j = 1 - (\Delta T_{\text{кип}}/K_3)$ .

Температура, при которой из жидкого раствора с данной концентрацией растворенного вещества начинают появляться кристаллы твердой фазы, называется температурой кристаллизации раствора. Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура кристаллизации раствора ниже температуры кристаллизации растворителя. Понижение температуры кристаллизации пропорционально концентрации растворенного вещества. Для определения понижения температуры замерзания справедливо соотношение:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_k m, \quad (2.15)$$

где  $\Delta T_{\text{зам}}$  – понижение температуры кристаллизации;  $K_k$  – криоскопическая константа растворителя или моляльное понижение температуры кристаллизации.

Криоскопическую постоянную рассчитывают по уравнению:

$$K_k = RT_{\text{зам}}^2 / (1000(\Delta H_{\text{пл}}/M)) = RT_{\text{зам}}^2 / (1000\Delta h), \quad (2.16)$$

где  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления растворителя;  $\Delta h$  – удельная теплота плавления растворителя;  $T_{\text{зам}}$  – температура замерзания растворителя.

Молекулярную массу растворенного вещества рассчитывают по уравнению

$$M_2 = 1000K_k m_2 / (m_1 \Delta T_{\text{зам}}), \quad (2.17)$$

где обозначения расшифровываются аналогично приведенным в уравнении (2.12).

Для разбавленных растворов электролитов уравнение (2.15) принимает вид:

$$\Delta T_{\text{зам}} = iK_k m. \quad (2.18)$$

## 2.2 Взаимная растворимость жидкостей

При смешивании чистых жидкостей частицы, составляющие каждую из них, должны быть удалены друг от друга на расстояния, соответствующие конечной концентрации раствора. Этот процесс требует затраты энергии. С другой стороны процесс взаимодействия частиц одной жидкости с частицами другой, приводящий к их сближению, сопровождается выделением энергии. Образование раствора является экзотермическим процессом, если при смешении частиц выделяется больше энергии, чем необходимо для разделения частиц одного сорта. Если же для разделения частиц требуется больше

энергии, чем освобождается при смешении, процесс растворения эндотермичен. Смешение частиц увеличивает статистический «беспорядок» системы, что сопровождается увеличением энтропии. Поэтому возможность или невозможность взаимного растворения жидкостей определяется энтальпийным фактором, знак которого (в отличие от энтропийного фактора) может быть различным. В случае экзотермического характера растворения изменение энтальпии отрицательно. При эндотермическом характере смешения изменение энтальпии положительно. Таким образом, исходя из уравнения Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.19)$$

связывающего изменение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) с изменением энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ), можно ожидать, что именно для эндотермического процесса смешения наиболее вероятна ограниченная растворимость или полная нерастворимость жидкостей, характеризуемая условием  $\Delta G > 0$ .

Приведенные рассуждения не всегда подтверждаются на практике, в действительности поведение растворов гораздо сложнее. Во многих случаях предсказать будут ли два вещества обладать высокой или низкой взаимной растворимостью помогает оценка степени притяжения между однородными частицами. В качестве меры энергии притяжения частиц удобно использовать *теплоту испарения*. Взаимно растворимые жидкости обладают близкими теплотами испарения и, наоборот, два компонента обладают ограниченной взаимной растворимостью, если один из них характеризуется значительно большей теплотой испарения по сравнению с другим.

При смешении двух жидкостей могут наблюдаться все возможные градации взаимной растворимости: от практически полной нерастворимости (ртуть и вода) до смешения в любых соотношениях с образованием однородного раствора (этанол и вода). Промежуточное положение занимает смесь с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Смесь жидкостей *A* и *B* (например анилин и вода) разделяется после взбалтывания на два слоя: насыщенный раствор *A* в *B* и насыщенный раствор *B* в *A*.

*Ограниченная растворимость жидкостей.* Ограниченная растворимость наблюдается, если переход молекул через поверхность раздела сопряжен с совершением работы, значительно превышающей среднюю энергию движения молекул жидкостей при данных условиях.

Температура влияет на ограниченную совместимость различным образом. Если смешиваемые жидкости химически не взаимодействуют, то повышение температуры увеличивает долю молекул, способных совершать переход через фазовую границу, следовательно, взаимная растворимость жидкостей будет в этом случае возрастать. Выше некоторой температуры, называемой верхней критической температурой растворения, будет наблюдаться неограниченное смешивание жидкостей друг с другом.

Если смешиваемые жидкости образуют молекулярные соединения, то повышение температуры способствует диссоциации сложных молекул, в результате взаимная растворимость жидкостей уменьшается. Наоборот, при понижении температуры может быть достигнута полная взаимная растворимость. Температура, при которой это происходит, называется нижней критической температурой смешения.

Существуют и такие смеси, которые обладают двумя критическими температурами растворения – верхней и нижней.

*Закон распределения.* Если в систему, состоящую из двух компонентов и содержащую две равновесные фазы, ввести небольшое количество третьего компонента то после установления равновесия он окажется в обеих фазах, но в разном количестве. Если концентрация третьего компонента невелика, то увеличение его количества в системе пропорционально увеличит его концентрацию в обеих фазах.

Для каждой температуры отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных жидких фазах при введении его в раствор в различных количествах является величиной постоянной и может быть выражено соотношением

$$a_{i,1} / a_{i,2} = K, \quad (2.20)$$

где  $a_{i,1}$  – активность третьего компонента в растворителе 1;  $a_{i,2}$  – активность третьего компонента в растворителе 2;  $K$  – коэффициент распределения.

В разбавленных растворах отмеченная закономерность, называемая *законом распределения*, может быть представлена выражением

$$K = C_{i,1} / C_{i,2}, \quad (2.21)$$

где  $C_{i,1}$  и  $C_{i,2}$  – концентрации третьего компонента в растворителе и растворе соответственно.

В некоторых случаях закон распределения может быть представлен в виде:

$$K = C_{i,1} / C_{i,2}^n, \quad (2.22)$$

где  $n$  – показатель, при постоянной температуре не зависящий от концентрации и характеризующийся свойствами всех трех компонентов, составляющих систему.

*Взаимная растворимость трех жидкостей.* В трехкомпонентных системах существует большое число вариантов взаимной растворимости. Компоненты могут смешиваться друг с другом в любых соотношениях, могут быть совершенно нерастворимыми друг в друге, однако чаще всего реализуется один из вариантов ограниченной растворимости. Область ограниченной растворимости может быть показана на треугольной диаграмме, харак-

теризующей состав трехкомпонентной системы. Вершины равностороннего треугольника соответствуют чистым веществам  $A$ ,  $B$  и  $C$  (рисунок 2.2).

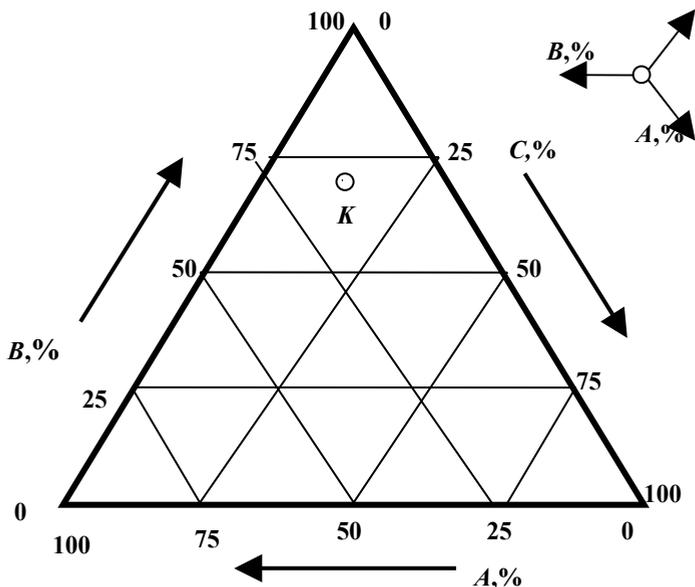


Рисунок 2.2 – Треугольная диаграмма Розебума для изображения состава тройных диаграмм

На сторонах, соединяющих вершины, откладывают составы двухкомпонентных систем, образованных веществами, находящимися в прилегающих вершинах треугольника. Все точки внутри треугольника выражают составы трехкомпонентных систем. Процентное содержание каждого из компонентов тем больше, чем ближе данная точка расположена к соответствующей вершине. Состав любой точки ( $K$ ) в пределах треугольника можно определить, проведя из этой точки линии параллельно сторонам треугольника, как это показано на рисунке 2.2, до пересечения со сторонами треугольной диаграммы. Фазовое состояние трехкомпонентных систем может быть показано на таких диаграммах сплошными линиями, отделяющими области существования однофазных, двухфазных и трехфазных систем.

Взаимная растворимость жидкостей в тройных системах зависит от температуры. Для большинства систем с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается. Диаграмма, выражающая зависимость взаимной растворимости трех жидкостей от температуры должна быть пространственной и иметь вид трехгранной призмы. В основании

призмы лежит треугольник составов, а вертикальное ребро является осью температур.

## 2.3 Экспериментальные работы

### **Работа 1. Определение температуры кипения чистого вещества и раствора по методу Сиволобова**

Для выполнения работы используется прибор, схема которого приведена на рисунке 2.3. В приборе используется очень тонкий капилляр 3, для приготовления которого стеклянную трубку с внутренним диаметром 4–5 мм разрезают на части длиной 18–20 см. Середину каждой трубки вытягивают, нагревая на пламени горелки до диаметра 2–3 мм, и разрезают по узкому месту на равные части с тем, чтобы получить трубки длиной 6–8 см. Один конец этих капилляров запаивают. В пробирку 4 наливают примерно 0,5 мл исследуемой жидкости и вводят в нее подготовленный капилляр 3 с запаянным концом, обращенным вверх. Пробирку 4 закрепляют при помощи резинового кольца 5 на термометре 1 так, чтобы исследуемая жидкость находилась на уровне ртутного шарика. Термометр с пробиркой погружают в глицериновую баню, снабженную мешалкой 2, укрепленной на штативе с асбестовой сеткой, и равномерно нагревают до тех пор, пока из капилляра 3 не начнут выделяться пузырьки. Эта температура соответствует температуре кипения исследуемой жидкости. Опыт проводят дважды и берут среднее значение температуры кипения (расхождения параллельных опытов не должны превышать 0,5 °С).

Аналогично оценивают температуру кипения раствора заданной концентрации (растворитель, растворяемое вещество и концентрация раствора задаются преподавателем индивидуально). Опытные данные заносят в таблицу 1.1. Эбулиоскопическую константу рассчитывают по уравнению (2.11). Температуру кипения приводят к нормальным условиям по уравнению

$$t_{\text{кип}} = 0,00012(760 - P) \cdot (273 + t), \quad (2.23)$$

где  $t_{\text{кип}}$  и  $t$  – температуры кипения при данном и нормальном давлениях, °С;  $P$  – атмосферное давление в момент проведения опыта, мм рт. ст.

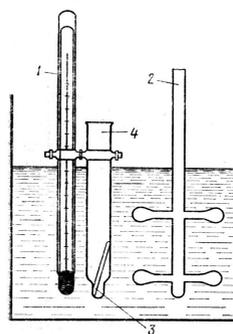


Рисунок 2.3 – прибор для определения температуры кипения по методу Сиволобова

Теплоту испарения  $\Delta H_{\text{исп}}^0$ , кДж/моль, рассчитывают по уравнению Трутона

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = 8,9 \cdot 10^{-2} T_{\text{кип}} \quad (2.24)$$

или по более точному уравнению Кистяковского

$$\Delta H_{\text{исп}}^0 = RT_{\text{кип}} \ln(88,07T_{\text{кип}}) = T_{\text{кип}} (36,7 + 19,11g T_{\text{кип}}) \cdot 10^{-3}, \quad (2.25)$$

где  $T_{\text{кип}}$  – в градусах Кельвина.

Соотношение  $\Delta H_{\text{исп}}^0 / T_{\text{кип}}$   $\Delta H_{\text{исп}}^0 / T_{\text{кип}}$  выражает изменение энтропии при испарении, и оба уравнения применимы только к неполярным жидкостям. Расчетное значение эбулиоскопической постоянной сравнивают с табличным и рассчитывают ошибку опыта (таблица 2.1).

Таблица 2.1 — Экспериментальные и табличные данные

Параметр	Растворитель	Раствор	Ошибка опыта
Температура кипения, °С при данном давлении при нормальном давлении Расчетное значение $K_b$ Справочное значение $K_b$			

### Содержание отчета

- 1 Указать название и цель работы.
- 2 Привести схему экспериментальной установки.
- 3 Заполнить таблицу 2.1 и привести расчеты, необходимые для ее заполнения.
- 4 Сформулировать основной вывод по результатам работы.

### Работа 2. Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентной системе

Чтобы получить диаграмму взаимной растворимости трех жидкостей используют метод титрования. Этот метод заключается в том, что, приготовив ряд смесей двух компонентов, например *A* и *B*, различного состава, поочередно титруют эти смеси, а также чистый компонент *A* третьим компонентом *C* до помутнения. Помутнение указывает на насыщение титруемой смеси третьим компонентом и на появление следов второй фазы. Сущность метода поясняет рисунок 2.4.

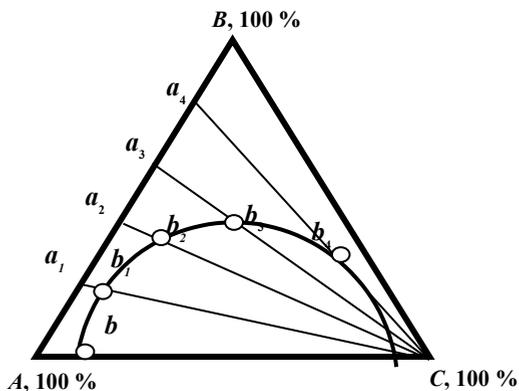


Рисунок 2.4 – Построение диаграммы растворимости в трехкомпонентной системе

Линия  $AB$  соответствует смеси компонентов  $A$  и  $B$  в различных соотношениях. Точки  $a_1, a_2, a_3$  и  $a_4$  соответствуют составам титруемых двухкомпонентных смесей. При добавлении третьего компонента ( $C$ ) в процессе титрования состав смеси изменяется по линии  $a_iC$ . Точки  $b, b_1, b_2, \dots$  отвечают составу смеси, при котором наблюдается ее помутнение. Линия  $b, b_1, b_2, \dots, b_4$  дает кривую растворимости компонента  $C$  в смесях  $A$  и  $B$ .

Для выбора трехкомпонентной системы можно воспользоваться таблицей 2.2.

Компоненты  $A$  и  $B$  могут быть выбраны из таблицы в любом сочетании. Третьим компонентом во всех случаях будет вода.

Таблица 2.2 – Варианты трехкомпонентной системы  $ABC$  для изучения взаимной растворимости

Компонент $A$	Компонент $B$	Компонент $C$
Ацетон, метанол, этанол, уксусная кислота	Бензол, толуол, хлороформ, ксилол, четыреххлористый углерод	Вода

*Последовательность выполнения работы.* Приготовить 8 конических колб вместимостью 25 мл с притертыми пробками. Заполнить одну бюретку веществом  $A$ , другую – веществом  $B$  и приступить к составлению двухкомпонентных смесей  $A$  и  $B$  в составе, соответствующем таблице 2.3

Количество миллилитров  $A$  и  $B$  в каждой колбе следует рассчитать так, чтобы в сумме их всегда было 5 мл ( $A + B = 5$  мл).

Подготовленные смеси в каждой колбе титровать водой до появления мути. Для смесей в первых колбах требуется добавлять очень небольшое количество воды до помутнения (одна – две капли), поэтому титрование в этом случае необходимо вести очень осторожно. После каждой прилитой капли колбу закрывать пробкой и тщательно встряхивать, наблюдая появление мути. Если муть, исчезающая при стоянии, вновь появляется при повторных встряхиваниях – титрование окончено. Количество израсходованной воды записать в таблицу 2.3 (*C*, мл).

Таблица 2.3 – Состав исследуемых смесей

Номер колбы	Объемное содержание компонентов, %		Объем исходных Компонентов, мл			Объемное содержание <i>C</i> в смеси <i>A+B+C</i> , %
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	
1	30	70				
2	45	55				
3	60	40				
4	70	30				
5	80	20				
6	85	15				
7	90	10				
8	95	5				

Построить график и выделить гетерогенную зону (частично нерастворимую), соответствующую составам, расслаивающимся при стоянии. Для этого следует пересчитать миллилитры воды на объемное содержание в процентах, отнесенных к трехкомпонентной системе по уравнению:

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{мл}C} \cdot 100 / (5\text{мл}(\text{смесь}A + B) + X_{\text{мл}C}). \quad (2.25)$$

Данные расчета занести в таблицу 2.3. Пересчитывать *A* и *B* на объемное содержание в процентах нет необходимости.

Для нанесения точек на график необходимо на линии *AB* отметить точки, соответствующие составу первоначальной (до титрования) смеси компонентов *A* и *B* в колбах № 1–8, и соединить эти точки линиями с вершиной треугольника *C*. На этих линиях нужно отложить объемное содержание *C* ( $\text{H}_2\text{O}$ ) в процентах и поставить в соответствующем месте точку. Соединив точки, получить кривую линию, идущую от *B* к *C* и направленную выпуклостью к *A*. Область, лежащая в правой части треугольника и ограниченная линией, образованной точками, соответствующими концентрациям начала появления мути, является гетерогенной, т. е. двухфазной. Область, лежащая слева и примыкающая к точке *A*, является однофазной, то есть областью полной растворимости всех компонентов друг в друге.

*Примечание* – В процессе работы необходимо избегать резких колебаний температуры, так как система очень чувствительна к изменению температуры. Колбу при титровании держать только за горлышко, избегая нагрева колбы рукой. Для достижения точного результата необходимо, оттитровав смесь до появления муты, выдержать несколько минут, интенсивно перемешивая содержимое колбы. Если при этом муть исчезает, то нужно добавить еще каплю титранта и снова выждать несколько минут, перемешивая смесь. Титрование считать законченным, когда муть перестанет исчезать.

### Содержание отчета

- 1 Указать название и сформулировать цель работы.
- 2 Привести схему построения диаграммы растворимости (рисунок 2.4).
- 3 Привести таблицу 2.2. В таблице выделить (подчеркнуть) компоненты *A* и *B*, заданные преподавателем.
- 4 Заполнить таблицу 2.3 и привести расчеты, необходимые для ее заполнения.
- 5 На миллиметровой бумаге вычертить и вклеить в отчет диаграмму растворимости заданной трехкомпонентной системы.
- 6 Сформулировать основной вывод по работе.

### **Работа 3. Определение коэффициента распределения вещества между двумя различными растворителями**

В данной работе определяется коэффициент распределения вещества между двумя различными растворителями. Одним из растворителей является вода. Исследуемый компонент, например уксусная кислота, должен быть хорошо растворим в воде. Изучение распределения кислоты между водой и органическим растворителем производится при постоянной (комнатной) температуре.

*Последовательность выполнения работы.* В работе могут быть использованы растворы муравьиной, уксусной, пропионовой и щавелевой кислот различной концентрации (0,8; 1,0; 1,2; 1,5 н.). Из заданного преподавателем раствора кислоты путем последовательного разбавления вдвое приготавливают исходные растворы. Последовательное разбавление производят в трех пронумерованных стаканах на 50 мл. Для этого во второй и третий стаканы наливают пипеткой по 20 мл дистиллированной воды. Затем переносят пипеткой по 20 мл заданного раствора в первый и второй стакан. Встряхивают второй стакан и, несколько раз набирая раствор в пипетку и выливая обратно, споласкивают ее приготовленным раствором. Затем этой же пипеткой отбирают 20 мл раствора из второго стакана и переносят его в третий стакан, перемешивают приготовленный в третьем стакане раствор.

В три пронумерованные колбы на 50 мл переносят пипеткой по 10 мл приготовленных растворов (из первого стакана в первую колбу, из второго –

во вторую, из третьего – в третью), начиная с самого разбавленного (в третьем стакане).

В каждую колбу добавляют мерным цилиндром по 10 мл диэтилового эфира (под тягой!). Плотнo закрывают колбы корковыми пробками и сильно встряхивают в течение 20–25 мин (лучше производить встряхивание на специальном аппарате). Затем колбы ставят на стол на 30–40 мин до полного расслоения жидкостей.

*За это время* оттитровывают содержащиеся в нумерованных стаканах исходные растворы. *Титрование начинают с самого разбавленного раствора кислоты* (в третьем стакане).

Для этого отбирают микропипеткой три параллельных пробы по 1 мл в три конические пронумерованные (римскими цифрами) колбы и титруют с фенолфталеином (2–3 капли) 0,05 н. раствором едкого натра (NaOH) до появления розового окрашивания (при стоянии раствора окраска исчезает вследствие нейтрализации щелочи углекислым газом из воздуха).

Аналогично титруют растворы из второго и первого стаканов. Полученные результаты трех параллельных титрований исходных растворов кислот ( $a_0$ , мл) заносят в таблицу 2.4.

Затем приступают к отбору проб из нижнего водного слоя гетерогенной системы вода – эфир (колбу ни в коем случае не двигать и не встряхивать!). Отбор проб и титрование также начинать с самого разбавленного раствора (в третьей колбе). Микропипетку тщательно споласкивают дистиллированной водой, зажимают пальцем ее верхний конец и погружают в нижний водный слой так, чтобы носик пипетки упирался в дно колбы. Затем, не вынимая носика пипетки из водного слоя, *слегка* дуют в нее, чтобы удалить капельки эфира. Отбирают описанным способом по 1 мл три параллельных пробы водного слоя и титруют с фенолфталеином 0,05 н. раствором щелочи (NaOH), результаты титрования ( $a_1$ , мл) заносят в таблицу 2.4. Таким же образом отбирают пробы и титруют растворы во второй и первой колбах.

*Примечание* – После работы все растворы, содержащие эфир, слить в отдельную колбу под тягой. **Запрещается слив эфирных растворов в раковину!**

В воде молекулы органических кислот незначительно распадаются на ионы. В данной работе диссоциацией кислот можно пренебречь ( $\alpha \approx 0$ ).

Вторым растворителем является эфир, в котором молекулы не ассоциированы. В этом случае коэффициент распределения  $K$ , согласно закону Нернста – Шилова, можно вычислить из соотношения двух концентраций в водном и эфирном слоях. В данном опыте концентрация кислоты  $C$  пропорциональна количеству миллилитров щелочи, пошедшей на титрование:

$$C = Ea, \quad (2.26)$$

где  $E$  – коэффициент пропорциональности;  $a$  – количество миллилитров раствора щелочи. Так как для опыта были взяты равные объемы растворов

кислоты и эфира, то уменьшение концентрации кислоты в воде равно увеличению ее в эфире:  $a_2 = a_0 - a_1$ . Тогда:

$$K = C_{\text{водн}} / C_{\text{эфир}} = E a_1 / E a_2 = a_1 / a_2 \quad (2.27)$$

**Таблица 2.4 - Определение коэффициента распределения органической кислоты между водой и эфиром**

Концентрация кислоты, н.	Объем 0,05 н. раствора NaOH, пошедший на параллельное титрование 1 мл раствора кислоты, мл								Количество кислоты в эфире (в мл 0,05 н. раствора NaOH) $a_2 = a_{0, \text{ср}} - a_{1, \text{ср}}$	Значение $K$ при $t$ °C = ...
	Исходная концентрация кислоты $a_0$ , мл				После распределения между водой и эфиром (водный слой) $a_1$ , мл					
	1	2	3	Среднее	1	2	3	Среднее		
Заданная										
После 1-го разбавления										
После 2-го разбавления										

### Содержание отчета

- 1 Сформулировать цель работы.
- 2 Заполнить таблицу 2.4.
- 3 Рассчитать коэффициент распределения по уравнению (2.27).
- 4 По экспериментальным результатам сформулировать основной вывод.

#### **Работа 4. Изучение удельной рефракции смесей жидких углеводородов**

*Рефракция молекул.* Молярная рефракция представляет собой электронную поляризацию и рассчитывается по уравнению

$$P_{\text{эл}} = R_{\text{М}} = ((n^2 - 1)/(n^2 + 2)) \cdot (M/\rho), \quad (2.28)$$

где  $n$  – показатель преломления. Молярная рефракция не зависит ни от агрегатного состояния вещества, ни от температуры. Она обладает конститивным свойством:

$$R_{\text{М}} = \sum_i m_i R_{i, \text{ат}} + \sum_i n_i R_{i, \text{и}} + \sum_i l_i R_{i, \text{св}}, \quad (2.29)$$

где  $R_{i,ат}$ ,  $R_{i,ц}$ ,  $R_{i,св}$  – рефракция атомная, циклов и кратных связей;  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $l_i$  – число атомов, циклов, кратных связей. По молярной рефракции можно установить структуру молекулы, для чего подбирают такую структурную формулу, для которой вычисленная молярная рефракция по уравнению (2.29) равна экспериментально полученному значению. Рефракция, отнесенная к молекулярной массе вещества, называется удельной рефракцией  $r$ :

$$r = ((n^2 - 1)/(n^2 + 2))(1/\rho). \quad (2.30)$$

Удельная рефракция используется при изучении свойств растворов. При условии отсутствия межмолекулярного взаимодействия между компонентами раствора

$$r_{AB} = r_A x_A + r_B (1 - x_A), \quad (2.31)$$

где  $r_{AB}$ ,  $r_A$ ,  $r_B$  – удельные рефракции раствора, растворенного вещества и растворителя;  $x_A$  – массовая доля растворенного вещества  $A$ .

*Реактивы, материалы, оборудование.* Углеводороды (гексан, гептан, толуол, ксилол, бензол и др. по заданию преподавателя), чистая фланелевая ткань или ватный тампон, этиловый спирт для протирки призм, два стеклянных стакана для исследуемых углеводородов, два мерных цилиндра на 10 мл, две пипетки, стеклянная колба для исследуемого раствора с шлифованной пробкой на 15–20 мл, рефрактометр Аббе.

**Назначение, устройство и принцип работы рефрактометра Аббе.** Рефрактометр Аббе предназначен для измерения показателей преломления жидкостей в пределах от 1,33 до 1,70. Принцип работы основан на определении угла полного внутреннего отражения. Имеется приспособление для термостатирования исследуемой жидкости.

Исследуемое вещество помещают между двумя прямоугольными призмами 2 и 4 (рисунок 2.5).

Световой поток от зеркала 1 отражается на прямоугольную призму 2. Преломившись на границе раздела воздух – стекло, световой поток попадает на поверхность раздела 3 стекло – исследуемое вещество. Если постепенно увеличивать угол падения, то при некотором угле выходящий из призмы 2 световой поток направится вдоль грани призмы, т. е. наступит полное внутреннее отражение. Угол, при котором наступает полное внутреннее отражение, зависит от показателей преломления призмы и вещества 3. Показатель преломления призмы 2 есть величина постоянная.

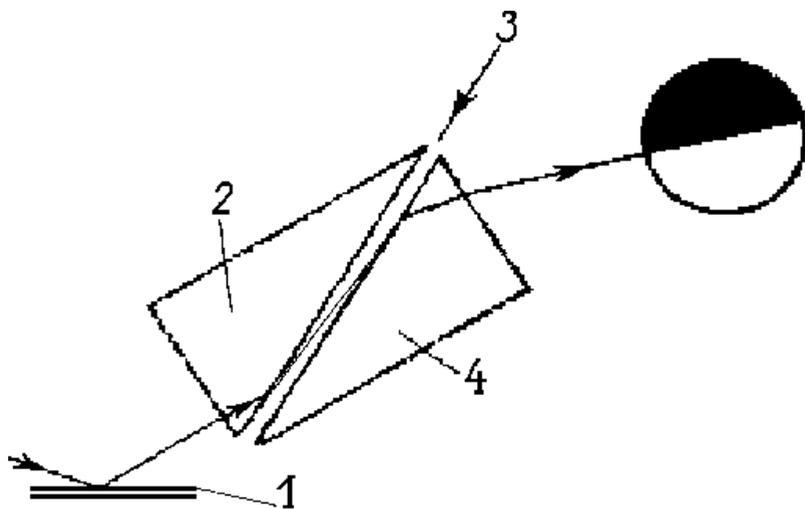


Рисунок 2.5 – Ход лучей света в рефрактометре Аббе

В приборе изменяют угол наклона призмы относительно зеркала до тех пор, пока граница раздела освещенной и темной половины поля зрения окуляра не будет установлена точно на перекрестие. На шкале рефрактометра непосредственно нанесены значения показателя преломления с точностью до  $10^{-3}$ . На рефрактометре Аббе показатель преломления измеряется в белом свете. При появлении радужной границы раздела необходимо изменить положение призм-компенсаторов, которые вращаются маховичком, расположенным справа от зрительной трубы.

*Последовательность работы на рефрактометре.* Наклонить зрительную трубу вместе со шкалой прибора от себя. Открыть призму и протереть обе призмы растворителем. Нанести каплю исследуемой жидкости на верхнюю призму, находящуюся при этом горизонтально. Закрывать нижнюю призму, наклонить зрительную трубу со шкалой на себя и произвести измерение, для чего вращением маховичка слева от шкалы добиться расположения границы темного и светлого поля на перекрестии. Вращением маховичка призмы компенсатора добиться, чтобы граница между светлым и темным полями не была радужной. Откорректировать положение границы относительно перекрестия и сделать отсчет по шкале.

*Последовательность выполнения работы:*

1 Прежде, чем начать работу, необходимо ознакомиться с устройством и работой рефрактометра Аббе.

2 Получить задание у преподавателя (углеводороды и их массовое соотношение в pripravляваемой смеси).

3 Определить показатели преломления исходных углеводов по приведенной выше методике.

4 Приготовить смесь углеводов указанной концентрации: отмерить с помощью пипетки 2 мл углевода, массовая доля которого в смеси меньше, и поместить его в колбу с корковой или притертой стеклянной пробкой. Рассчитать, умножив объем на плотность, массу этого компонента смеси и исходя из заданного массового соотношения определить массу второго компонента, разделив которую на его плотность, найти его объем. Отмерить с помощью пипетки рассчитанный объем второго углевода и перенести его в колбу, в которой находится первый углевод. Перемешать содержимое колбы путем встряхивания и дать постоять приготовленному раствору 5 мин.

5 Определить показатель преломления приготовленной смеси углеводов по приведенной выше методике.

6 Зная объемы и массы смешиваемых углеводов, рассчитать плотность смеси (пренебрегая возможным изменением суммарного объема при смешении жидкостей).

7 По формуле (2.30) рассчитать экспериментальную удельную рефракцию смеси и ее компонентов.

8 По формуле (2.31) рассчитать теоретическую удельную рефракцию смеси углеводов.

9 Заполнить таблицу 2.5.

Таблица 2.5 — Экспериментальная и табличная удельные рефракции компонентов и смеси

Жидкость	Плотность	Массовая доля	Объем	Масса	$n$	$r_{\text{эксп}}$	$r_{\text{теор}}$
1-й углеводород							
2-й углеводород							
Смесь							

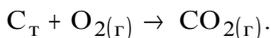
10 Сравнить теоретическую и экспериментальную удельные рефракции смеси углеводов и сделать вывод о возможном наличии или отсутствии межмолекулярного взаимодействия между компонентами раствора.

## 3 КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 3.1 Скорость химических реакций

Скорость химических реакций и связанный с ней механизм их протекания изучает химическая кинетика. При определении скоростей учитывается,

что реакции могут быть гомогенными, протекающими в однофазной системе, или гетерогенными, протекающими в системах, состоящих более чем из одной фазы. К последним относится, например, горение угля, поскольку в этом случае одно из реагирующих веществ находится в твердой фазе, а другое, как и продукт реакции, в газовой фазе:



Гомогенные реакции протекают во всем объеме системы, а гетерогенные – только на поверхности раздела фаз, где реагирующие вещества могут соприкоснуться друг с другом. Скорость последних реакций измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$v = \Delta n / (S \Delta t), \quad (3.1)$$

где  $\Delta n = n_2 - n_1$ ;  $n_2$  и  $n_1$  – количество реагирующего вещества в момент времени  $t_2$  и  $t_1$ ;  $\Delta t = t_2 - t_1$ ;  $S$  – площадь поверхности.

Скорость гомогенных реакций измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени в единице объема:  $v = \Delta n / V \Delta t$ . Так как  $n/V$  – молярная концентрация  $C$ , а  $\Delta n/V$  – ее изменение  $\Delta C$ , то средняя скорость  $v_{cp}$  за отрезок времени  $\Delta t$  равна отношению  $\Delta C / \Delta t$ . Если  $\Delta t$  стремится к нулю, то в пределе средняя скорость  $v_{cp}$  становится скоростью в данный момент времени или истинной скоростью  $v$ , которая равна производной от концентрации по времени:  $v = \pm dC/dt$ . Знак определяется направлением изменения концентрации вещества: плюс означает ее увеличение, а минус – уменьшение. Так, скорость реакции  $H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$  может быть выражена (при обозначении концентрации вещества квадратными скобками) следующим образом:

$$v = -d[H_2]/dt = -d[J_2]/dt = d[HJ]/2dt. \quad (3.2)$$

Скорость химической реакции зависит от: 1) природы реагирующих веществ; 2) условий, при которых протекает реакция, – концентраций реагирующих веществ, температуры, давления (для газов), облучения квантами света и др.; 3) присутствия катализаторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации дается законом действующих масс: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Для реакции  $mA + nB \rightarrow$  ее скорость, согласно закону действующих масс, выражается равенством:

$$v = K[A]^m[B]^n, \quad (3.3)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, который называется константой скорости химической реакции.

Если концентрации реагирующих веществ равны единице, то  $v = K$ , т. е. константа скорости численно равна скорости химической реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не от их концентраций. Значение  $K$  для различных реакций при одной и той же температуре дает сравнительную характеристику способности исходных веществ к взаимодействию при этой температуре. В случае ничтожно малых значений константы скорости любое возможное повышение концентраций реагирующих веществ не делает скорость реакции заметной.

### 3.2 Порядок реакции

Различают порядок реакции и ее молекулярность. Молекулярность реакции определяется числом частиц, участвующих в одном элементарном акте химического превращения. При этом число молекул образующихся веществ не имеет значения. В зависимости от этого различают реакции: 1) мономолекулярные, 2) бимолекулярные, 3) тримолекулярные.

Порядок реакции определяется показателем степени при концентрации в кинетическом уравнении реакции. Если порядок равен единице, то реакцию называют реакцией первого порядка, если двум – второго порядка, если трем – третьего порядка.

Уравнение (3.3), связывающее скорость реакции с концентрациями реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением. В зависимости от порядка реакции кинетические уравнения для расчета константы скорости реакции различны.

Порядок реакции является чисто эмпирической величиной. Только для элементарной реакции, протекающей в один этап, он равен ее молекулярности, так как стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм такой реакции. Различают полный и частный порядок реакции. Каждый из показателей степени при концентрациях в дифференциальном уравнении скорости выражает частный порядок. Сумма показателей степени при концентрациях определяет полный (суммарный) порядок реакции.

Протекание реакции сложным путем, в несколько стадий, является одной из причин расхождения между порядком реакции и ее молекулярностью. Другой причиной расхождения может быть значительный избыток одного из реагентов в реакционной смеси. Тогда концентрация этого реагента остается практически постоянной в ходе реакции, а порядок реакции будет меньше, чем определяемый по стехиометрическому уравнению. Например, бимолекулярные реакции: инверсия тростникового сахара или гидролиз уксусного ангидрида – кинетически оказываются реакциями первого поряд-

ка, так как концентрацию воды здесь можно считать неизменной. Подобного рода реакции иногда называют псевдомономолекулярными. Порядок реакции зависит от условий ее протекания. Его можно изменить, например, варьированием концентрации или давления.

Для вычисления константы скорости реакций первого порядка можно использовать уравнение

$$K = 1/t \cdot \ln(a/(a-x)) = 2,3/t \cdot \lg(a/(a-x)), \quad (3.4)$$

где  $t$  – время от начала реакции;  $a$  – начальная концентрация вещества;  $(a-x)$  – концентрация вещества к моменту времени  $t$ .

Для реакций второго порядка аналогичное уравнение имеет вид:

$$K = 2,3/(t(a-b)) \cdot \lg((b(a-x)/a(b-x))), \quad (3.5)$$

где  $a$  и  $b$  – начальные концентрации веществ;  $(a-x)$  и  $(b-x)$  – концентрации веществ к моменту времени  $t$ .

Скорость реакции возрастает в наибольшей степени при увеличении концентрации всех исходных веществ, а при увеличении концентрации только одного из них возрастает в большей степени в том случае, если это вещество имеет больший стехиометрический коэффициент в уравнении данной реакции. Увеличение или уменьшение давления газа во столько же раз соответственно увеличивает или уменьшает его концентрацию, что и определяет зависимость скорости реакции от давления.

Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа, согласно которому



или  $v_t = v_n \cdot \gamma^{\Delta t/10}$ , (3.6)

где  $v_t$  – скорость реакции при температуре  $t_2$ , до которой нагревалась или охлаждалась система;  $v_n$  – скорость реакции при начальной температуре  $t_1$ ;  $\Delta t = t_2 - t_1$  и  $\gamma$  – температурный коэффициент, т. е. число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры

на каждые  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Значения  $\gamma$  при обычных температурах лежат в пределах 2–4 для большинства реакций.

Увеличение скорости реакции с повышением температуры объясняется увеличением числа так называемых активных молекул, т. е. молекул, обладающих достаточной энергией для осуществления химического взаимодействия при их столкновении. Та минимальная избыточная энергия по сравнению со средней энергией, которой должны обладать молекулы, чтобы реакция между ними стала возможной, называется энергией активации  $E_a$ . Преодоление этого энергетического барьера частицами исходных веществ связано с образованием активного комплекса (рисунок 3.1), который затем превращается в продукты реакции за счет разрыва старых связей и образования новых, например:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{H}_2 \dots \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ .

Разница между средней энергией молекул продуктов реакции и молекул исходных веществ ( $E_{\text{к}} - E_{\text{н}}$ ) определяет тепловой эффект реакции ( $\pm \Delta H$ ). Если  $E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$ , то процесс будет экзотермическим, а если  $E_{\text{к}} > E_{\text{н}}$ , то эндотермическим.

### 3.3 Химическое равновесие

Химические реакции, в результате которых исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции, называют необратимыми. Реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях (прямом и обратном), называют обратимыми.

Степень превращения исходных веществ в продукты реакции в случае обратимых реакций определяется состоянием химического равновесия, характеристикой которого является константа равновесия ( $K$ ).

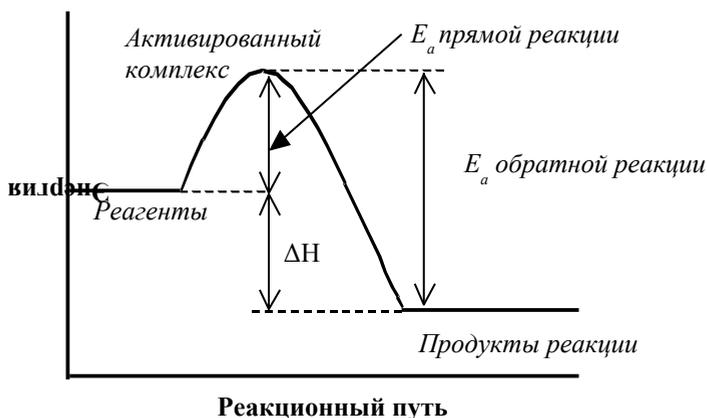


Рисунок 3.1 – Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции

Для любой обратимой реакции в начальный момент времени согласно закону действующих масс скорость прямой реакции имеет максимальное значение, а скорость обратной равна нулю. Со временем концентрация исходных веществ уменьшается, а продуктов реакции возрастает и, следовательно, уменьшается скорость прямой и возрастает скорость обратной реакции. Наступает момент, когда обе скорости становятся равными ( $v_1 = v_2$ ), что приводит систему в равновесное состояние (рисунок 3.2).

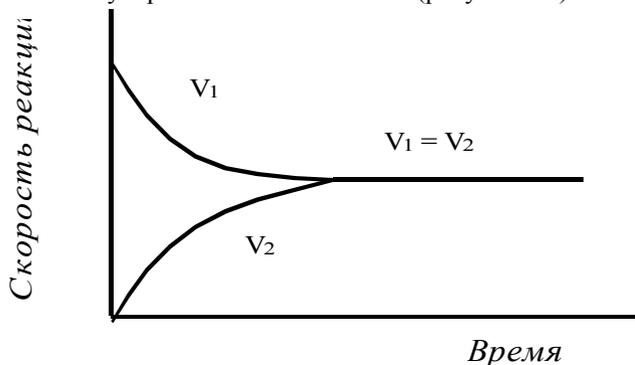


Рисунок 3.2 — Зависимость скорости прямой  $v_1$  и обратной  $v_2$  реакций от времени

Таким образом, химическим равновесием называется такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. Концентрации реагирующих веществ, установившиеся к моменту наступления равновесия, называют равновесными, они остаются постоянными до нарушения химического равновесия. Для любой системы, например:



скорости прямой и обратной реакции можно выразить согласно закону действующих масс:  $v_1 = K_1[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]$  и  $v_2 = K_2[\text{SO}_3]^2$ .

С наступлением равновесия  $v_1 = v_2$  или  $K_1[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2] = K_2[\text{SO}_3]^2$ , тогда

$$K_1 / K_2 = [\text{SO}_3]^2 / ([\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]) = K. \quad (3.7)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакции называют константой равновесия  $K$ , которая равна также произведению равновесных концентраций продуктов реакции, деленному на произведение равновесных концентраций исходных веществ. Каждая обратимая реакция характеризуется определенным значением константы равновесия при данной температуре, которое определяет глубину превращения исходных веществ в про-

дукты реакции. При  $K \gg 1$  произведение концентраций полученных веществ много больше произведения концентраций исходных веществ, поэтому обратимая реакция дает в этом случае большой выход продуктов реакции. При  $K \ll 1$ , наоборот, выход продуктов реакции очень мал. В первом случае равновесие системы сильно смещено в сторону образования продуктов реакции, а во втором в сторону исходных веществ.

Константа равновесия связана с изменением основных термодинамических характеристик соотношением  $-RT \ln K = \Delta G$ . Так как  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , то

$$R \ln K = \Delta S - \Delta H/T. \quad (3.8)$$

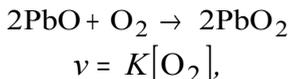
Энтальпийный фактор  $\Delta H$  для многих реакции сравнительно мало зависит от температуры, поэтому с ее повышением член уравнения  $\Delta H/T$  уменьшается и роль теплового эффекта становится все менее значительной. Наоборот, при низких температурах эта роль возрастает. Большие отрицательные значения  $\Delta H$  и высокие положительные значения  $\Delta S$  увеличивают константу равновесия и способствуют течению реакции в прямом направлении.

Если в уравнение  $-RT \ln K = \Delta G$  ввести значение  $R = 8,31 \cdot 10^{-3}$  кДж/(моль·К) и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то оно примет вид  $\lg K = -(52,3/T) \Delta G$ , а для стандартной температуры:

$\lg K_{298} = -0,175 \Delta G_{298}^0$  кДж/моль. При отрицательных значениях  $\Delta G$  ( $\Delta G < 0$ ) правая часть уравнения становится положительной и, следовательно, в этом случае  $\lg K > 0$  и  $K > 1$ . Чем больше отрицательные значения  $\Delta G$ , тем численно больше константа равновесия и тем сильнее смещается равновесие вправо. Чем больше положительные значения  $\Delta G$  ( $\Delta G > 0$ ), тем сильнее оно смещается влево. В предельных случаях исходные вещества практически полностью превращаются в продукты реакции или, наоборот, химически между собой не взаимодействуют.

При  $\Delta G = 0$  оба направления протекания обратимых реакций равновероятны. В этих случаях  $\lg K = 0$  и  $K = 1$ , т. е. произведение концентраций продуктов реакции становится равным произведению концентраций исходных веществ.

Для гетерогенных реакций в выражение для скорости реакции и константы равновесия не входят концентрации веществ, находящихся в твердой фазе. Как постоянные величины они учитываются в значениях соответствующих констант. Так, для реакции



для равновесной системы  $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$  константа равновесия

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

*Смещение химического равновесия.* Каждое химическое равновесие устанавливается при определенном значении трех параметров, которые его характеризуют: 1) концентрация реагирующих веществ  $C$ ; 2) температура  $T$ ; 3) давление  $p$  для газов.

Изменение одного из этих параметров определяет характер внешнего воздействия на систему и приводит к нарушению равновесия. Установившееся новое равновесие оказывается смещенным по отношению к исходному вправо или влево в зависимости от того, равновесные концентрации каких веществ стали больше – продуктов реакции или исходных веществ.

Направление смещения равновесия определяется правилом Ле Шателье, согласно которому: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то в системе возникает противодействие. Это значит, что до установления нового равновесия получает большую скорость та реакция, которая уменьшает внешнее воздействие, и таким образом равновесие смещается в сторону образования продуктов этой реакции.

1 Если внешнее воздействие на систему проявляется в уменьшении концентрации одного из веществ, участвующих в реакции, то это смещает равновесие в сторону его образования. Наоборот, при увеличении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону той реакции, которая ее уменьшает.

2 Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а понижение – в сторону экзотермической.

3 Изменение давления оказывает влияние на равновесие в том случае, если в реакции участвует хотя бы одно газообразное вещество и число молекул исходных газообразных веществ и газообразных продуктов реакции неодинаково. При увеличении или уменьшении давления равновесие смещается соответственно в сторону образования меньшего или большего числа молекул газа.

### **3.4 Катализ**

Катализом называют изменение скорости химических реакций в присутствии веществ, которые сами после реакции остаются химически неизменными. Обычно катализаторами называют только ускорители реакций, а ингибиторами – замедлители.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе, то катализ называют гомогенным, если в разных фазах – гетерогенным.

Действие катализаторов: 1) не изменяет теплового эффекта реакции; 2) снижает энергию активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину  $\Delta E$ , поэтому не смещает равновесия; 3) увеличивая в оди-

наковой степени скорость прямой и обратной реакции, сокращает время достижения равновесия; 4) является избирательным, что определяется природой катализатора и условиями его применения.

Механизм гомогенного катализа состоит в том, что конечный продукт реакции АВ в присутствии катализатора К образуется не за счет непосредственного взаимодействия исходных веществ А и В, согласно уравнению  $A+B \rightarrow AB$  ( $E_a$ ), а в результате реакции, протекающей в две стадии:



активный

комплекс

и



активный

комплекс

Таким образом, катализатор остается неизменным, а скорость реакции увеличивается за счет снижения энергии активации на величину  $\Delta E_a$ , равную разности  $E_a - E'_a$ , если  $E'_a > E''_a$ , или  $E_a - E''_a$ , если  $E''_a > E'_a$ .

В случае гетерогенного катализа основную роль играет адсорбция молекул реагирующих веществ на поверхности катализатора, что приводит к повышению их энергии и снижению энергии активации катализируемой реакции.

### 3.5 Экспериментальные работы

#### **Работа 5. Изучение скорости инверсии тростникового сахара**

Процесс инверсии сахарозы является гидролитическим расщеплением сахарозы  $C_{12}H_{22}O_{11}$  на глюкозу и фруктозу по уравнению



глюкоза      фруктоза

Эта реакция бимолекулярна, однако в большом избытке воды (слишком велика разница в молекулярных массах компонентов) она протекает по первому порядку:  $-dC/dt = KC_{\text{сахар}}$ . В этом случае константу скорости можно вычислить по уравнению 3.4.

Скорость инверсии сахара в нейтральной среде очень мала. Присутствие ионов водорода как катализатора ускоряет реакцию и делает ее доступной для наблюдения, причем скорость инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе.

Тростниковый сахар и продукты его разложения принадлежат к числу оптически активных веществ, т. е. веществ, способных изменять положение

плоскости поляризация проходящего через них поляризованного светового потока (светового потока, в котором колебания происходят в определенной плоскости). Оптическая активность таких веществ связана с наличием в их молекулах асимметричных атомов углерода. Угол поворота плоскости колебаний поляризованного луча называется углом вращения плоскости поляризации и обозначается  $\alpha$ . Его величина прямо пропорциональна толщине слоя  $d$  и концентрации активного вещества  $C$ :

$$\alpha = adC, \quad (3.9)$$

где  $a$  – коэффициент пропорциональности (постоянная поляризации или удельное вращение), который зависит от природы вещества, длины волны, температуры и природы растворителя.

Для гомогенных оптически активных жидкостей концентрация в уравнении (3.9) заменяется на плотность. Вращательная способность приблизительно обратно пропорциональна квадрату длины волны (вращательная дисперсия), а с температурой изменяется незначительно.

Удельное вращение равно углу вращения (в градусах) в слое раствора толщиной 1 дм, содержащего 1 г вещества в 1 мл при 20 °С, при определенной длине волны (например, при длине волны желтой линии спектра паров натрия 589,6 нм). Зная угол вращения, удельное вращение (см. справочник) и толщину слоя раствора, легко вычислить его концентрацию.

Скорость инверсии тростникового сахара удобно изучать по измерению меняющегося со временем угла вращения плоскости поляризации исследуемого раствора. Тростниковый сахар вращает плоскость поляризации вправо ( $\alpha = 66,55^\circ$ ), а смесь продуктов инверсии – влево, так как глюкоза вращает вправо ( $\alpha_r = 52,5^\circ$ ), а фруктоза – влево ( $\alpha_f = -91,9^\circ$ ). Поэтому по мере протекания реакции угол вращения плоскости поляризации уменьшается, падает до нуля и затем становится отрицательным (инверсия вращения). Окончанию реакции соответствует предельное, не изменяющееся отрицательное значение угла вращения  $\alpha_\infty$ .

*Реактивы, материалы, оборудование.* Сахароза – 10 г, 6 н. 25 мл раствора HCl мл, 25 мл раствора HCl заданной концентрации (1–4 н.), дистиллированная вода, термостат или водяная баня (не выше 65 °С), поляриметр и поляризационная трубка, секундомер, мерный цилиндр на 25–50 мл, колбы на 50 мл – 3 шт., фильтровальная бумага, стакан на 100 мл, стеклянная воронка.

*Используемое оборудование.* Для измерения угла вращения плоскости поляризации используются специальные оптические приборы – поляриметры. Чаще всего применяются так называемые полутеневые поляриметры (рисунок 3.3). Поляризатор 3 состоит из двух призм Николя (при другой конструкции их может быть и три), причем меньшая по размерам призма прикрывает половину поля зрения. Плоскости поляризации этих призм на-

ходятся под некоторым углом друг к другу, поэтому поле зрения, рассматриваемое в окуляр 7, разделено на две части, отличающиеся по цвету и яркости освещения. Поляризатор неподвижен. Анализатор 8 (также призмы Николя) может вращаться вокруг оптической оси прибора. Вращением анализатора вокруг оси прибора можно достичь положения, при котором призмы Николя оказываются скрещенными и проходящий световой поток гасится.

Если между поляризатором и анализатором расположен оптически активный раствор, то скрещенная призма уже не будет гасить проходящий световой поток и для достижения темноты необходим дополнительный поворот анализатора на некоторый угол. В полутеневом поляриметре положение плоскости поляризации светового потока определяется не по затемнению в окуляре прибора всего поля зрения, а по наступлению разной слабой освещенности (установка на полутень). В других положениях анализатора поле зрения в окуляре резко разделено на две части по освещенности или все освещено ярко. Такое устройство обеспечивает более высокую точность измерений, так как чувствительность глаза к различию в освещенности значительно выше, чем к установлению полного затемнения.

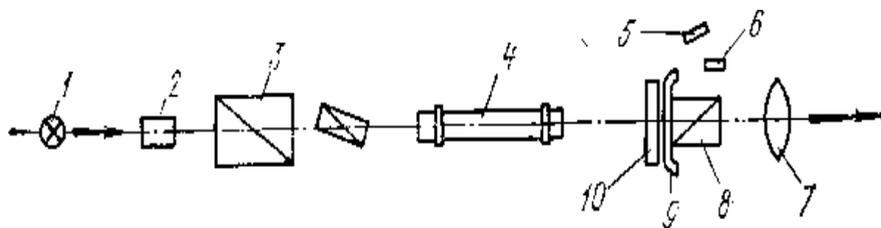


Рисунок 3.3 – Схема поляриметра:

- 1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – поляризатор; 4 – поляриметрическая трубка;  
5 – зеркало; 6 – лупа; 7 – окуляр; 8 – анализатор; 9 – указатель; 10 – лимб

Если полутеневое положение найдено правильно (рисунок 3.4, б), то малейший поворот анализатора вправо (рисунок 3.4, а) или влево (рисунок 3.4, в) нарушает равномерность освещения вплоть до резкого контраста в освещенности; обеих половин поля зрения.

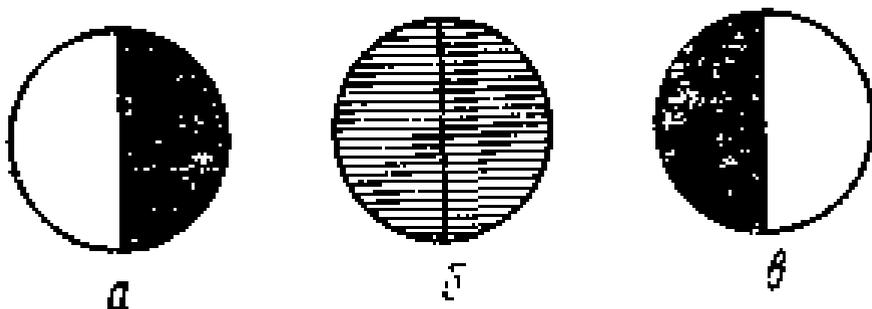


Рисунок 3.4 – Поле зрения в окуляре полутеневого поляриметра

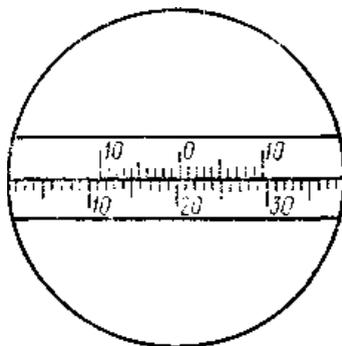
При отсутствии поляризационной трубки в желобке поляриметра полутеневое положение должно соответствовать нулю по шкале (нулевое положение поляриметра).

Для получения параллельных пучков светового потока в приборе имеется система линз. Источником светового потока служит электрическая лампа. В белом световом потоке определению равной освещенности полей мешает разноцветность (вращательная дисперсия). Поэтому пользуются примерно монохроматическим световым потоком, употребляя светофильтр. Угол поворота анализатора отсчитывается по шкале (лимбу), движущейся при его вращении, и неподвижному нониусу с точностью до десятых долей градуса.

Отсчеты производятся следующим образом. Число целых градусов определяют по последнему делению шкалы, которое оказывается слева от нуля (центральной метки) нониуса; десятые доли градуса определяют на правой части шкалы нониуса по делению, совпадающему в данном положении с каким-либо делением основной шкалы лимба.

Так отсчитывают положительные углы вращения. Например, на рисунке 3.5 угол вращения соответствует  $20,3^\circ$ . При вращении анализатора в противоположную сторону отсчитывают отрицательные углы вращения. Десятые доли градуса определяются по делениям в левой части шкалы нониуса. Для удобства наблюдений и измерений, связанных с освещенностью, поляриметр закрывают черным чехлом.

*Последовательность выполнения работы.* Прежде чем начать работу, следует ознакомиться с устройством поляриметра и работой на нем.



### *Ход работы*

1 Приготовить примерно 20%-ный раствор тростникового сахара, для этого отвесить на технических весах 10 г сахара и, поместив его в 50-миллилитровую мерную колбу, довести объем ее дистиллированной водой до метки. Если раствор мутный, его нужно отфильтровать. Затем пипеткой или мерным цилиндром отобрать в колбу 25 мл этого раствора и туда же влить 25 мл 6 н. HCl. (Если в работе используются поляриметрические трубки малого объема, то вместо 25 мл раствора сахара и кислоты берут 10 мл, т. е. общий объем реакционной смеси соответствует не 50 мл, а 20 мл).

2 Смесь перемешать и поместить в термостат при 40 °С на 3–3,5 ч или в водяную баню (при 60–65 °С) на 30–40 мин.

3 Оставшиеся 25 мл раствора сахара смешать таким же образом с 25 мл раствора кислоты заданной концентрации. Момент сливания кислоты с раствором сахара отметить по часам как момент начала реакции.

4 Смесь тотчас тщательно перемешать и быстро влить в хорошо вымытую поляриметрическую трубку, предварительно сполоснув ее дистиллированной водой и два раза небольшим количеством исследуемого раствора. При наполнении трубки нужно следить за тем, чтобы в нее не попал воздух. Пузырьки воздуха вызывают в поле зрения появление темных пятен. Чтобы быстро заполнить трубку без пузырьков воздуха, предварительно нужно научиться заполнять ее водой. Трубку наполнить до краев, чтобы жидкость образовала выпуклый мениск, затем осторожно сбоку надвинуть покровное стеклышко и навинтить кольцо, прижимающее стекло к торцу трубки. При этом проверить также, не подтекает ли трубка (не образуется ли пузырьков воздуха через некоторое время после заполнения).

5 Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой, обратив особое внимание на чистоту, сухость и прозрачность стекол, закрывающих торцы трубки, и поместить в желобок поляриметра в крайнее положение, ближайшее к окуляру.

Рисунок 3.5 – Отсчет по шкале поляриметра

6 Произвести измерение угла вращения плоскости поляризации по шкале поляриметра. Отсчеты следует проводить только после получения четкого изображения шкалы и поля зрения при вращении соответствующей муфты на зрительной трубке поляриметра.

Все измерения проводить при комнатной температуре с обязательной записью ее до и после опыта. Если измерения проводятся при температурах, отличающихся от комнатной, следует пользоваться поляриметрическими трубками с рубашками для обогрева, подключаемыми к термостату. Угол вращения определяется по полутеневому положению поляриметра через различные промежутки времени от начала реакции. Чем больше концентрация катализатора (кислоты), тем чаще следует производить отсчеты углов вращения, постепенно увеличивая время между измерениями. Например, с катализатором 4 н. HCl следует произвести два-три измерения через 3 мин,

одно-два измерения – через 5 мин, одно-два измерения – через 10 мин и т. д. Всего следует сделать 10–12 определений, при этом записывать показание шкалы прибора и соответствующее ему время по часам. Все определения следует проводить по возможности быстро.

7 После всех измерений следует определить угол вращения  $\alpha$ , соответствующий концу реакции. Для этого трубку, в которой находился рабочий раствор, заполнить смесью раствора сахара с 6 н. HCl, предварительно охлажденной до температуры опыта (сполоснуть этим раствором трубку перед заполнением). Отсчет повторить через 30 мин и, убедившись, что угол вращения не меняется, принять его за  $\alpha_{\infty}$ . По окончании работы рекомендуется проверить нулевое положение поляриметра, чтобы при необходимости ввести соответствующие поправки. Так как кислота разрушает металлическую оправу поляриметрической трубки, необходимо тотчас по окончании опыта трубку промыть водой и высушить.

8 Результаты наблюдений свести в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 – Изменение угла вращения в процессе инверсии сахарозы

Номер замера	Время		Угол вращения $\alpha_t$	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$\lg(\alpha_t - \alpha_{\infty})$	Значение константы $K$	
	астрономическое	от начала реакции $t$ , мин				опытное	среднее
1		0					
2		3					
3		6					
4		9					
5		14					
6		19					
7		...					

9 По результатам опыта вычислить константу скорости реакции. В выражение (3.4) вместо концентраций можно подставить пропорциональные им разности соответствующих углов вращения:

$$K = (2,3/t) \lg \left( \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}} \right), \quad (3.10)$$

где  $\alpha_0$  – угол вращения в момент начала реакции;  $\alpha_t$  – угол вращения в данный момент от начала реакции;  $\alpha_{\infty}$  – угол вращения, соответствующий концу реакции.

Все значения углов вращения подставлять в уравнение с соответствующими знаками:  $\alpha_{\infty}$  имеет отрицательный знак, следовательно, эту величину

нужно суммировать с величиной  $\alpha_0$ . Угол  $\alpha_0$ , соответствующий моменту начала реакции, практически измерить не удастся, так как от начала реакции до первого измерения происходит значительное время, поэтому  $\alpha_0$  определять экстраполяцией.

На миллиметровой бумаге построить график в координатах  $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty)$  (рисунок 3.6) и экстраполяцией полученной линии до  $\tau = 0$  определить  $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ , а затем найти  $\alpha_0$ .

Температура опыта ... °С.

Длина поляриметрической трубки  $d = \dots$  дм.

Масса приготовленного раствора сахарозы = ...

Концентрация исходного раствора сахарозы до смешения = ...

Концентрация исходного раствора кислоты до смешения = ...

Концентрация растворов сахарозы и кислоты после смешения уменьшается вдвое.

Угол вращения исходного раствора сахарозы  $\alpha_0 = \dots$

Конечный угол вращения смеси

$\alpha_\infty = \dots$

Вычислить константы скорости для каждого момента, рассчитать  $K_{ср}$  и сравнить полученное значение с  $K_{ср}$ , найденной на графике.

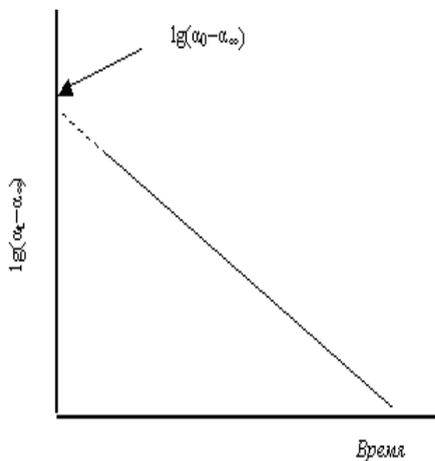


Рисунок 3.6 – Определение  $\alpha_0$

### Содержание отчета

1 Записать уравнение гидролиза сахарозы и объяснить, почему реакция инверсии является процессом первого порядка.

2 Начертить схему поляриметра. Объяснить возможность применения данного метода физико-химического анализа для исследования скорости инверсии сахарозы.

3 Заполнить таблицу 3.1.

4 Начальный угол вращения  $\alpha_0$  определить графическим методом. На миллиметровой бумаге построить график в координатах  $\lg(\alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$  (см. рисунок 3.6) и экстраполяцией полученной прямой до  $t_0 = 0$  найти  $\lg(\alpha_0 - \alpha_\infty)$ , откуда вычислить  $\alpha_0$ . Полученное значение сопоставить со значением  $\alpha_0$ , определенным экспериментально для исходного раствора сахарозы.

5 Используя результаты опыта, вычислить (по уравнению 3.10) константу скорости реакции при данной температуре для каждого момента времени  $t$ , кроме  $t_0 = 0$  и  $t = \infty$ .

Все углы в уравнение подставляются с соответствующим им знаком;  $\alpha_{\infty}$  имеет отрицательный знак, следовательно, его величина в уравнении прибавляется, а не отнимается. Рассчитать среднее значение константы. Близкие значения  $K$  указывают, что реакция соответствует первому порядку. Допустимое отклонение константы от средней величины – 10 %.

6 Сделать вывод в соответствии с заданием относительно влияния концентрации катализатора (или сахарозы) на константу скорости.

### **Работа 6. Исследование кинетики химических реакций методом симплекс-решетчатого планирования**

При изучении кинетики химических реакций часто встает вопрос об оптимальном соотношении количества реагентов, обеспечивающем максимальную скорость процесса. Оно не всегда может быть оценено исходя из уравнения реакции, особенно, если механизм процесса сложный, многостадийный. Поэтому в большинстве случаев решение этого вопроса достигается экспериментальным путем. При числе реагентов, равном двум, нахождение их оптимального соотношения таким методом не вызывает существенных затруднений. Однако, уже при наличии трех реагирующих веществ, число необходимых для этого опытов значительно возрастает, что обуславливает необходимость использования математических методов планирования эксперимента.

Для характеристики превращений в тройных системах применяют тройные диаграммы (симплексы). На симплекс наносят линии постоянного значения оптимизируемых параметров (например, скорость реакции, выход готового продукта) и находят соотношение компонентов системы, отвечающее наилучшему их сочетанию.

Построение симплекса требует проведения большого числа экспериментов. Уменьшить их количество можно, используя методы математического планирования эксперимента. Планирование эксперимента в тройных системах может быть реализовано с использованием симплекс-решетчатых планов, предложенных Шеффе. Эти планы позволяют по сравнительно небольшому числу экспериментальных точек, равномерно разбросанных по симплексу, математически рассчитать значение анализируемой функции в любой его точке, что дает возможность построения изолиний анализируемого свойства.

На рисунке 3.7 приведены координаты точек симплексной решетки при использовании для планирования эксперимента решетки четвертого порядка и их обозначения.

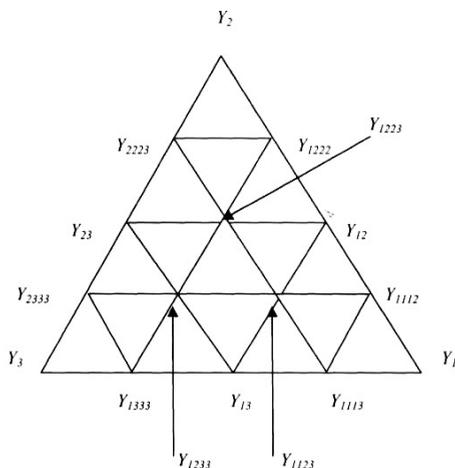


Рисунок 3.7 – Решетка четвертой степени, используемая в симплекс-решетчатом планировании, с обозначением откликов

Записав координаты точек симплексной решетки, получим матрицу планирования. В таблице 3.2 приведена матрица планирования для построения полинома четвертой степени в трехкомпонентной системе.

Общий вид полинома может быть представлен следующим уравнением

$$\begin{aligned}
 Y = & \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \\
 & + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \delta_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2)^2 + \delta_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3)^2 + \delta_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3)^2 + \\
 & + \beta_{1123} x_1^2 x_2 x_3 + \beta_{1223} x_1 x_2^2 x_3 + \beta_{1233} x_1 x_2 x_3^2,
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

где  $Y$  – расчетное значение функции;  $x_1, x_2, x_3$  – количество соответствующих реагентов в долях единицы (за единицу принимается суммарное количество всех реагентов);  $\beta, \gamma, \delta$  – коэффициенты, рассчитываемые согласно [1].

Индексы у свойства смеси ( $Y$  – скорость реакции,  $\text{см}^{-1}$ ) указывают на относительное содержание каждого компонента в смеси. Например, смесь 1 (см. таблицу 3.2) состоит только из компонента  $x_1$ , свойство этой смеси обозначается  $Y_1$ .

Таблица 3.2 – Матрица планирования для {3,4} – решетки

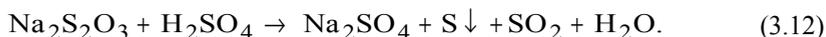
Номер опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y$
1	1	0	0	$Y_1$
2	0	1	0	$Y_2$

3	0	0	1	$Y_3$
4	0,5	0,5	0	$Y_{12}$
5	0,5	0	0,5	$Y_{13}$
6	0	0,5	0,5	$Y_{23}$
7	0,75	0,25	0	$Y_{1112}$
8	0,25	0,75	0	$Y_{1222}$
9	0,75	0	0,25	$Y_{1113}$
10	0,25	0	0,75	$Y_{1333}$
11	0	0,75	0,25	$Y_{2223}$
12	0	0,25	0,75	$Y_{2333}$
13	0,5	0,25	0,25	$Y_{1123}$
14	0,25	0,5	0,25	$Y_{1223}$
15	0,25	0,25	0,5	$Y_{1233}$

Смесь 14 состоит на 1/4 часть из компонента  $x_1$ , на 2/4 из компонента  $x_2$  и на 1/4 из компонента  $x_3$ , свойство в этом случае обозначается соответственно  $Y_{1223}$ , то есть каждая цифра индекса обозначает четвертую часть соответствующего компонента. Число цифр отвечает числу частей всех компонентов в композиции.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывают коэффициенты в уравнении (3.11) и с помощью специальной компьютерной программы строят линии постоянного значения исследуемого параметра (изолинии).

*Последовательность выполнения работы.* Реакция тиосульфата натрия с серной кислотой протекает по уравнению



В результате этой реакции наблюдается опалесценция, а затем помутнение раствора за счет выпавшей серы.

Составляем матрицу планирования эксперимента

Из 15 экспериментов, соответствующих матрице планирования, необходимо выполнить не все, т.к. не при всех значениях соотношения реагентов эксперимент возможен. Очевидно, что реакция не будет протекать при отсутствии любого из реагентов уравнения (3.12). Поэтому будут равны нулю  $Y_1, Y_2, Y_3, Y_{12}, Y_{23}, Y_{1112}, Y_{1222}, Y_{2223}, Y_{2333}$ . Таким образом, матрица планирования принимает вид (таблица 3.3): Следовательно, достаточно провести всего шесть экспериментов в точках, соотношения компонентов в которых отвечает  $Y_{13}, Y_{1113}, Y_{1333}, Y_{1123}, Y_{1223}$  и  $Y_{1233}$ .

Таблица 3.3 — Состав смесей и соответствующая им условная скорость реакции

Номер опыта	Тиосульфат $x_1$ , мл	Вода $x_2$ , мл	Кислота $x_3$ , мл	Скорость реакции $Y, \text{c}^{-1}$
-------------	-----------------------	-----------------	--------------------	-------------------------------------

1	10	0	0	$Y_1 = 0$
2	0	10	0	$Y_2 = 0$
3	0	0	10	$Y_3 = 0$
4	5	5	0	$Y_{12} = 0$
5	5	0	5	$Y_{13}$
6	0	5	5	$Y_{23} = 0$
7	7,5	2,5	0	$Y_{1112} = 0$
8	2,5	7,5	0	$Y_{1222} = 0$
9	7,5	0	2,5	$Y_{1113}$
10	2,5	0	7,5	$Y_{1333}$
11	0	7,5	2,5	$Y_{2223} = 0$
12	0	2,5	7,5	$Y_{2333} = 0$
13	5	2,5	2,5	$Y_{1123}$
14	2,5	5	2,5	$Y_{1223}$
15	2,5	2,5	5	$Y_{1233}$

*Последовательность действий при выполнении каждого эксперимента:*

1 С помощью проградированной бюретки, пипетки или (менее точно) мерным цилиндром отмеряют требуемый согласно таблице 3.3 объем раствора (1 М) тиосульфата и переливают его в пробирку.

2 Таким же образом отмеряют и переливают в эту же пробирку требуемый объем воды (если она присутствует в составе реагентов по таблице 3.3).

3 Отмеряют и переносят в пробирку требуемый согласно таблице 3.3 объем раствора (1 М) серной кислоты.

4 Выполнив пункт 3, сразу же замечают время (включают секундомер) и встряхивают содержимое пробирки.

5 Замечают время (выключают секундомер) появления в пробирке заметного помутнения.

6 Определяют условную скорость реакции в  $\text{с}^{-1}$  путем деления 1 на время, прошедшее от начала эксперимента до появления заметного помутнения раствора в пробирке.

*Последовательность выполнения опыта.* Учебную подгруппу делят на несколько небольших групп (2–3 человека). Каждая группа выполняет 1–2 эксперимента из перечисленных в таблице 3.3 (в зависимости от числа студентов в подгруппе). Каждый эксперимент повторяют три раза в соответствии с изложенной выше последовательностью действий и определяют среднюю из трех определений скорость реакции.

Полученное значение условной скорости заносят в сводную для всей подгруппы таблицу 3.3. Для каждого эксперимента определяют максимальную величину отклонения скорости реакции от среднего значения по формуле  $100(v - v_{\text{ср}})_{\text{max}}/v_{\text{ср}}$ , вычисленное значение отклонения в процентах также заносят в таблицу 3.4.

Таблица 3.4 – Максимальная величина отклонения скорости реакции от среднего значения

Функция	1-е измерение	2-е измерение	3-е измерение	Среднее значение	Максимальное отклонение
$Y_{13}$					
$Y_{1113}$					
$Y_{1333}$					
$Y_{1123}$					
$Y_{1223}$					
$Y_{1233}$					

Данные таблиц 3.2 и 3.3 вводят в компьютер и распечатывают диаграмму «соотношение реагентов – скорость реакции», на которой приведены изолинии постоянного значения скорости реакции. Анализируя диаграмму, находят оптимальное соотношение реагентов, отвечающее максимальной скорости реакции.

**Работа с компьютером.** Для обработки полученных результатов используют компьютерную программу, написанную на языке «Паскаль». Работа с программой осуществляется в режиме диалога. Необходимо придерживаться такой последовательности действий:

- вход в Windows;
- вход в Norton Commander (NC в меню);
- вход в программу Турбопаскаль (TP 7 в меню);
- открыть программу «Simplex.exe»;
- ввод значений функции в диалоговом режиме (введите  $Y_1, \dots, Y_2, \dots$ );
- ввод максимального отклонения от заданного значения функции;
- ввод названия первого компонента системы (тиосульфат);
- ввод названия второго компонента системы (вода);
- ввод названия третьего компонента системы (серная кислота);
- ввод названия исследуемого параметра (скорость реакции,  $\text{см}^{-1}$ );
- корректировка максимального отклонения (при необходимости);
- передача полученных данных на распечатку (нажать клавишу «Y»);
- включить принтер и заправить бумагу;
- ввод количества печатаемых копий (нажать клавишу с цифрой).

*Примечание* – При вводе значений функции целая часть числа отделяется от дробной точкой.

Для функций, экспериментальное определение которых не производилось, при вводе численного значения ставится ноль.

При вводе максимального отклонения от заданного значения функции руководствуются максимальной величиной соответствующего показателя в столбце «максимальное отклонение» таблицы 3.4. Это ориентировочная величина, которая фактически определяет толщину изолиний на диаграмме. Поэтому, после ее ввода и

запуска программы, оценивают толщину изолиний диаграммы, выведенной на монитор компьютера, и, если она слишком мала – показатель максимального отклонения увеличивают, запуская программу повторно. При слишком большой толщине поступают аналогично, уменьшая соответствующий показатель.

**Анализ полученной диаграммы.** Любая точка на одной из сторон треугольной диаграммы отвечает составу двухкомпонентной системы. Правая боковая сторона характеризует двухкомпонентные составы тиосульфат – вода. Содержание тиосульфата изменяется сверху вниз от 0 до 100 %. При этом каждая следующая точка на этой линии отличается по составу от предыдущей на 2 % тиосульфата. Левая боковая сторона отвечает составам вода – серная кислота. Содержание воды изменяется снизу вверх от 0 до 100 %. Для двух соседних точек изменение состава также составляет 2 %. Нижняя сторона соответствует составам тиосульфат – серная кислота. Содержание кислоты изменяется справа налево от 0 до 100 %. Точки, расположенные внутри треугольника, отвечают трехкомпонентным системам. Состав любой из них можно найти, проведя из соответствующей точки линии параллельно трем сторонам треугольной диаграммы. Линия, проведенная параллельно основанию до пересечения с левой боковой стороной треугольника, показывает процентное содержание в системе тиосульфата. Линия, проведенная параллельно левой боковой стороне до пересечения с правой стороной, показывает содержание воды, а точка пересечения с основанием линии, параллельной правой стороне, характеризует содержание в системе кислоты. На рисунке 3.8 показана часть треугольной диаграммы с иллюстрацией способа определения состава смеси реагентов, отвечающей точке С на диаграмме.

На полученной треугольной диаграмме нанесены изолинии постоянной скорости реакции. Изолинии обозначены цифрами, каждой из которых соответствует определенная скорость реакции. Расшифровка условных обозначений скорости приведена под диаграммой в формате «5: 2E-1», что означает: «скорость реакции, соответствующая изолинии, обозначенной цифрой 5, равна  $2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ».

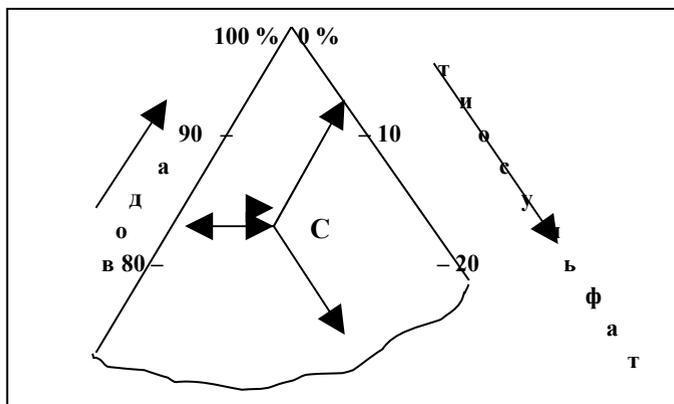


Рисунок 3.8 – Часть треугольной диаграммы с иллюстрацией способа определения состава трехкомпонентной системы, характеризуемой точкой С

Для определения области составов реакционной смеси, отвечающей наибольшей скорости реакции, необходимо проделать следующее:

- найти на диаграмме изолинию, отвечающую наибольшей скорости реакции;
- определить в какую сторону от изолинии скорость возрастает;
- найти ограниченную данной изолинией область диаграммы, отвечающую наибольшей скорости реакции;
- найти центр этой области и определить отвечающий ему состав реакционной смеси;
- приблизительно оценить скорость реакции, соответствующую этому составу.

### Содержание отчета

1 Кратко изложить теоретические основы метода симплекс-решетчатого планирования эксперимента с приведением уравнения (3.11), рисунка 3.7 и таблицы 3.1.

2 Привести описание последовательности действий при выполнении эксперимента с приведением уравнения (3.12) и таблицы 3.2.

3 Привести экспериментальные результаты в виде таблицы 3.3.

4 Результаты анализа компьютерной диаграммы с описанием способа нахождения состава реакционной смеси, иллюстрируемого рисунком 3.8, и приведением оптимального состава и соответствующей ему скорости реакции.

5 Вывод, в котором должно быть отражено мнение экспериментатора о возможности применения метода симплекс-решетчатого планирования для

оптимизации режимов протекания химических реакций и конкретные рекомендации по проведению исследуемой реакции.

## 4 ТЕРМОДИНАМИКА

### 4.1 Термохимия

Известно, что химические процессы сопровождаются не только изменениями состава системы, но и изменениями, происходящими в окружающей среде в результате энергообмена между ними. Система может обмениваться с внешней средой веществом и энергией в форме теплоты  $Q$  и работы  $A$ . Если этого обмена нет, то систему называют изолированной. Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи энергии от одного тела к другому.

Теплота является мерой энергии, переданной от одного тела к другому, за счет разницы температур этих тел. Эта форма передачи энергии связана с хаотическими столкновениями молекул соприкасающихся тел. При соударениях молекулы более нагретого тела передают энергию молекулам менее нагретого тела. Переноса вещества при этом не происходит. Работой является мера энергии, переданной от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

Теплоту, как и работу, измеряют в джоулях, или килоджоулях. Часто используемой внесистемной единицей измерения теплоты является калория и килокалория. Соотношение между этими единицами  $1 \text{ кал} \approx 4,18 \text{ Дж}$ . В химической термодинамике считают положительными теплоту, подводимую к системе, и работу, которую система совершает напротив внешних сил. Теплота и работа не являются функциями состояния системы и имеют значение только в процессе перехода системы из одного состояния в другое. Количество поглощенной (или выделенной) в процессе теплоты и совершенной работы зависят от способа проведения процесса, т. е. теплота и работа – функции пути протекания процесса.

Если теплота химического процесса переходит от системы в окружающую среду ( $Q < 0$ ), то его называют экзотермическим (окисление, гидрирование, галогенирование, полимеризация, поликонденсация и некоторые другие).

Если теплота химического процесса переходит из окружающей среды в систему ( $Q > 0$ ), то его называют эндотермическим (восстановление, дегидрирование, пиролиз, гидролиз и некоторые другие).

Теплота химического процесса также зависит от условий его протекания. В связи с этим различают изобарный и изохорный тепловые эффекты реакции. Изобарным тепловым эффектом реакции  $Q_p$  называют теплоту химического процесса, протекающего при  $P = \text{const}$  и равенстве температур исходного  $T_1$  и конечного  $T_2$  состояния системы  $T_1 = T_2$ . Изохорным тепло-

вым эффектом реакции  $Q_v$  называют теплоту химического процесса, протекающего при  $V = \text{const}$  и  $T_1 = T_2$ .

Несмотря на то, что при химических процессах в системе  $T = \text{const}$ , в ней обязательно происходит изменение внутренней энергии, хотя бы за счет изменения химической составляющей, связанной с изменениями строения веществ системы, происходящими при реакции. Отсюда следует, что изохорный тепловой эффект реакции, подобно теплоте изохорического процесса термомеханической системы, равен изменению внутренней энергии системы:

$$Q_v = \Delta U, \quad (4.1)$$

а изобарный тепловой эффект реакции, подобно теплоте изобарического процесса термомеханической системы, равен изменению энтальпии системы:

$$Q_p = \Delta H \quad (4.1a)$$

Среди факторов, влияющих на тепловой эффект реакции, особое значение имеют массы реагирующих веществ, их агрегатные состояния, температура и давление. Для упрощения расчетов и в целях стандартизации введено понятие стандартного теплового эффекта реакции, под которым понимают теплоту химического процесса, протекающего в стандартных условиях (298 К, 101325 Па с образованием 1 моль продукта реакции).

Из уравнений (4.1) и (4.1a) следует, что тепловой эффект реакции, будучи теплотой процесса, протекающего при конкретных условиях  $P = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  и равенстве температур исходного и конечного состояния системы, обладает свойствами функции состояния. Это значит, что тепловой эффект реакции зависит от исходного и конечного состояний системы и не зависит от ее промежуточных состояний.



Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции образования конечных продуктов реакции не зависит от пути реакции, т. е.  $Q_p = Q_p' + Q_p''$ , где  $Q_p'$ ,  $Q_p''$ ,  $Q_p'''$  – тепловые эффекты прямой реакции первой и второй стадий процесса.

Теплота реакции есть следствие того, что энергия продуктов отличается от энергии исходных веществ. При  $p = \text{const}$  и  $A' = 0$  энергетической характеристикой веществ является энтальпия. Поэтому тепловой эффект реакции  $Q_p$  равен разнице суммарной энтальпии продуктов  $H_2$  и суммарной энтальпии исходных веществ  $H_1$ :

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (4.2)$$

где  $H_2 = \sum(n H)_{\text{кон}}$  и  $H_1 = \sum(n H)_{\text{нач}}$  – суммарные энтальпии продуктов и исходных веществ,  $n$  – стехиометрические коэффициенты веществ в уравнении реакции.

Так как  $\Delta H$  зависит от начального и конечного состояния, а не от пути превращения, то и теплота реакции обладает этим свойством, она может называться энтальпией реакции.

Для сопоставления характеристик различных явлений или объектов необходимо ввести некоторую общую “точку отсчета”. При измерении внутренней энергии (энтальпии) в качестве начальной точки отсчета энтальпии вещества в химической практике принята энтальпия простых веществ, считающаяся одинаковой для всех элементарных веществ, находящихся при нормальных условиях в устойчивых агрегатных состояниях. Например: газообразный хлор, жидкая ртуть, кристаллический йод, ромбическая сера, газообразный кислород, кристаллический алюминий, графит, жидкий бром и т. п. На основании этого в качестве характеристик энергии других веществ служат соответствующие изменения энтальпии, происходящие при образовании их из простых веществ, или иначе – теплоты образований:

«*Теплотой образования* называется тепловой эффект реакции образования 1 моля вещества из простых веществ при стандартных условиях 298 К, 101325 Па».

*Теплота растворения.* Процесс образования растворов, как правило, сопровождается тепловым эффектом, зависящим от многих факторов: температуры, давления, природы растворителя и растворяемого вещества, концентрации образующегося раствора и т. д. Растворение следует рассматривать как совокупность физических и химических явлений, выделяя при этом три основных процесса: 1) разрушение химических и межмолекулярных связей в растворяющихся газах, жидкостях или твердых телах (в том числе и связей в кристаллах), требующие затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $\Delta H_1 > 0$ ; 2) химическое взаимодействие растворителя с растворяющимся веществом, вызванное образованием новых соединений – сольватов (или гидратов) – и сопровождающееся выделением энергии. Энтальпия системы при этом уменьшается:  $\Delta H_2 < 0$ ; 3) самопроизвольное перемешивание раствора или равномерное распределение сольватов (гидратов) в растворителе, связанное с диффузией и требующее затраты энергии. Энтальпия системы при этом растет:  $\Delta H_3 > 0$ .

Если в воде растворяются газы или жидкости, то энергия  $\Delta H$ , затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей, невелика и процесс растворения сопровождается выделением теплоты ( $\Delta H < 0$ ). При растворении твердого тела его кристаллическая решетка разрушается, что требует затраты энер-

гии ( $\Delta H > 0$ ), а образовавшиеся частицы распределяются по всему объему раствора. Одновременно с разрушением кристаллической решетки протекает процесс сольватации образовавшихся частиц, т. е. соединение их с молекулами растворителя. При этом выделяется энергия. Суммарный тепловой эффект растворения характеризует процессы разрушения кристаллической решетки и сольватации растворяемого вещества. Так как энергия сольватации для кристаллогидратов солей, как правило, меньше, чем энергия кристаллической решетки, то при растворении кристаллогидратов солей теплота обычно поглощается. Допуская, что процесс растворения соли складывается из разрушения ее кристаллической решетки и образования сольватов, то согласно закону Гесса имеем:

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_{\text{ф}} + \Delta H_{\text{с}}, \quad (4.3)$$

где  $\Delta H_{\text{ф}}$  и  $\Delta H_{\text{с}}$  – энтальпии превращения кристаллической решетки в ионный газ (фазовый переход) и сольватации ионов.

Количество тепловой энергии, выделяющееся или поглощаемое при растворении одного моля вещества в определенном количестве растворителя, называется теплотой растворения:

$$\Delta H_p = \frac{MQ}{m \cdot 1000}, \quad (4.4)$$

где  $\Delta H_p$  – теплота растворения, кДж/моль;  $m$  – масса растворенного кристаллогидрата;  $M$  – молярная масса кристаллогидрата;  $Q$  – количество теплоты, которое поглощено при растворении вещества, Дж

Количество теплоты, которое выделилось, при растворении определяем по формуле

$$Q = (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{в-ва}}) \Delta t \cdot 4,18, \quad (4.5)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды, г;  $m_{\text{в-ва}}$  – масса растворенного вещества, г;  $\Delta t$  – разность температур ( $t_2 - t_1$ ).

Если растворенное вещество и растворитель вступают между собой в химическое взаимодействие, например, образуют гидраты, то выделяется энергия. Поэтому при растворении в воде безводной соли, способной образовать гидраты, протекают последовательно два процесса – гидратация и собственно растворение. Суммарный тепловой эффект растворения в этом случае является алгебраической суммой двух эффектов – теплоты растворения и теплоты гидратации.

Количество тепловой энергии, выделяющееся при образовании одной грамм-молекулы гидрата из безводной соли и воды, называется теплотой гидратации.

Экспериментально определить теплоту гидратации можно только при растворении безводной соли в воде. Для этого необходимо знать теплоту растворения кристаллогидрата:

$$\Delta H = \Delta H_r - \Delta H_p, \quad (4.6)$$

где  $\Delta H$  – суммарный тепловой эффект растворения и гидратации;  $\Delta H_r$  – теплота гидратации;  $\Delta H_p$  – теплота растворения.

Тепловой эффект может быть как положительным, так и отрицательным.

**Пример.** При растворении 10 г безводного хлорида кальция в 200 г воды температура раствора повысилась на 7,7 °С. Определить теплоту гидратации безводного  $\text{CaCl}_2$ , если известно, что теплота растворения  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  равна 19,08 кДж/моль.

Решение. Определим суммарный тепловой эффект по формуле

$$\Delta H = - \frac{4,18(m_B + m_C)\Delta t M_C}{m_C 1000},$$

где  $m_B$  – масса воды;  $m_C$  – масса соли;  $\Delta t$  – разность температур;  $M_C$  – молекулярная масса безводной соли.

Подставив значения величин, получим

$$\Delta H = - \frac{4,18(200 + 10) \cdot 7,7 \cdot 111}{10 \cdot 100} = -75,4 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоту гидратации найдем из соотношения

$$\Delta H_r = \Delta H - \Delta H_p = -75,4 - 19,08 = 94,48 \text{ кДж/моль.}$$

## 4.2 Фазовый анализ полимерных композитов

Полимерами называются высокомолекулярные соединения с большой молекулярной массой, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев. Гибкость макромолекул является одной из отличительных особенностей полимеров. В зависимости от параметров связей между линейными молекулами полимеры по фазовому состоянию разделяют на аморфные и кристаллические.

Результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследований свидетельствуют, что макромолекулы в полимерах, как правило, расположены не хаотично, а имеют упорядоченное взаимное расположение. Структуры, возникающие в результате различной укладки молекул, называют надмолекулярными. Аморфные полимеры однофазны и построены из цепных молекул, собранных в пачки и фибриллы.

Кристаллические полимеры образуются в том случае, если их макромолекулы достаточно гибкие и имеют регулярную структуру. Тогда при соответствующих условиях возможен фазовый переход внутри пачки и образование пространственных решеток кристаллов.

Макромолекулы в полимерном веществе не упакованы плотно, и мерой плотности упаковки является так называемый свободный объем, т. е. разность между фактическим удельным объемом вещества и теоретическим удельным объемом при самой плотной упаковке. При нагреве свободный объем увеличивается. В зависимости от свободного объема аморфное полимерное вещество находится в одном из физических состояний: стеклообразном, высокоэластичном, вязкотекучем.

В стеклообразном состоянии повороты вокруг простых (одинарных) связей в макромолекулах затруднены, полимер является упругим твердым телом.

Высокоэластичное состояние появляется тогда, когда свободный объем становится  $\sim 2,5\%$ . В этом состоянии полимер ведет себя как эластичное тело.

В вязкотекучем состоянии полимер ведет себя как вязкая жидкость.

Молекулярная структура полимера остается неизменной в различных физических состояниях (если не учитывать разрывов ковалентных связей в отдельных макромолекулах при нагреве). В то же время надмолекулярная структура легко изменяется. Кристаллизация регулярных полимеров сопровождается выделением скрытой теплоты и уменьшением объема. При кристаллизации гибкие молекулы укладываются в определенном порядке, который соответствует данной кристаллической решетке. Степень кристаллическости обычно высока, не менее 60–70 %, однако полная кристаллизация не достигается. Следует отметить, что кристаллизующиеся полимеры являются только частично кристаллическими. Согласно с существующей в настоящее время концепции о двухфазной структуре полимеров, частично кристаллические полимеры состоят из геометрически совершенных областей, или кристаллитов, окруженных со всех сторон аморфными областями. Поскольку существует определенное распределение кристаллитов по их размерам, то плавление в полукристаллических полимерах неизменно осуществляется в некотором температурном интервале; точно фиксированная температура, при которой наблюдается полное исчезновение кристаллическости, обычно определяется как «температура плавления».

Чтобы вещество расплавилось или перешло в раствор, необходимо путем нагревания преодолеть силы взаимного притяжения между его молекулами. У высокомолекулярных веществ взаимодействие между молекулами значительно сильнее, чем у низкомолекулярных, т. к. они притягиваются друг к другу огромным числом звеньев. Когда мы нагреваем полимер, он сначала начинает размягчаться, при этом силы взаимодействия между макромолекулами ослабевают, затем по мере дальнейшего повышения температуры полимер начинает постепенно плавиться, образуя вязкотекучую

жидкость. В этом состоянии полимеры легко изменяют свою форму. Поэтому в этом состоянии их обычно перерабатывают. При охлаждении они снова затвердевают и сохраняют приданную им форму.

Таким образом, при нагревании полимеры ведут себя во многом подобно металлам.

Подчиняемость полимеров правилу фаз позволяет использовать для исследования их фазового состояния традиционный для материаловедения метод термического анализа по кривым охлаждения. Применение этого метода к ряду полимерных композитов на основе полиэтилена дало весьма интересные результаты, в частности, позволило установить возможность образования для полимерных систем фаз, аналогичных твердым растворам.

Термический анализ является одним из экспериментальных методов определения температур фазовых превращений вещества, которые сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Термический анализ, используемый в химии, является частным случаем физико-химического анализа, в основе его лежит метод построения кривых «температура – время». Сущность метода заключается в записи через равные промежутки времени температуры нагреваемого или охлаждаемого вещества (или через равные температурные интервалы времени от начала эксперимента). Результатом термического анализа является графическое изображение наблюдаемых изменений температуры во времени, представляющее собой кривую охлаждения (нагревания) исследуемого вещества. Если происходят какие-либо внутренние превращения в веществе, то на кривой появляются горизонтальные участки или перегибы. Длина горизонтального участка (длительность превращения) определяется рядом факторов. Она тем больше, чем больше масса вещества и скрытая теплота превращения. Длительность превращения будет уменьшаться с увеличением скорости охлаждения.

Внутренние превращения, температуры которых (критические температуры) определяются по кривым охлаждения (нагревания), называются фазовыми превращениями. К их числу относятся плавление или кристаллизация, испарение, кипение. Например, когда плавится полимер, он претерпевает фазовое превращение – твердая кристаллическая фаза превращается в жидкую.

Фаза – однородная (гомогенная) часть системы, характеризующаяся определенными химическими составами, строением, свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела. Фазы бывают твердыми, жидкими и газообразными. В этой работе рассматриваются жидкие и твердые фазы.

Вследствие высокой молекулярной массы полимеры не способны переходить в газообразное состояние.

Система – любое вещество (полимер, сплав), состоящее из определенной совокупности фаз. Гомогенной является система, состоящая из одной фазы, т.е. все реагирующие вещества имеют одинаковые агрегатные состояния. Системы двух- и многофазные – гетерогенные, т.е. реагирующие вещества имеют разные агрегатные состояния, существуют поверхности раздела. Системы бывают однокомпонентными (чистый полимер), двух- и многокомпонентными (сплав). Компонентами системы называется химически индивидуальные простые или сложные вещества, образующие сплавы. Система характеризуется параметрами своего фазового состояния: температурой, давлением и объемом (массовой долей). Из трех параметров любые два являются независимыми, третий – зависимый. Независимые параметры, определяющие состояние системы, называются термодинамическими степенями свободы или вариантностью системы (обычно давление и температура).

Фазовое состояние системы, характеризующееся числом сосуществующих фаз  $\Phi$ , зависит от числа компонентов  $K$  и числа степеней свободы  $C$ . Эти три фактора связаны уравнением:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (4.7)$$

которое называется законом фаз или *правилом фаз Гиббса*. Цифра в уравнении отражает допущение, что фазовое состояние системы определяется двумя параметрами – температурой и давлением.

Правило фаз используется для фазового анализа кривых охлаждения. Например, двухкомпонентная система может состоять из одной, двух или трех фаз, находящихся в равновесии. В первом случае ( $\Phi = 1$ ) она дивариантна ( $C = 2$ ). Это означает, что при изменении в известных пределах двух ее параметров (например, температуры и состава) система остается однофазной. Температура может изменяться до значений, соответствующих первому изгибу кривой охлаждения. Если в равновесии находятся две фазы, то она моновариантна, и для сохранения числа фаз, равному двум, достаточно изменения только температуры. Наконец, равновесие трех фаз в двухкомпонентной системе является безвариантным (нонвариантным, инвариантным), все параметры системы, в том числе и температура, должны быть постоянными, что соответствует изотермическому участку кривой охлаждения.

С помощью правила фаз проверяют опытные кривые охлаждения и правильность построения диаграмм состояния.

В этой работе рассматриваются фазовые превращения при нагреве композиции на основе полимеров.

### 4.3 Экспериментальные работы

#### *Работа 7. Тепловой эффект растворения и гидратации безводной соли*

*Реактивы, материалы, оборудование.* Калориметр, теххимические весы, мерные цилиндры 50 мл, стеклянные воронки, мерные стаканы 250 мл, дистиллированная вода, безводные соли:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

**Опыт 1.** Определение теплоты растворения соли.

*Последовательность выполнения опыта.* Работу проводят в упрощенном калориметре (рисунок 4.1), который состоит из внешнего и внутреннего сосудов. В отверстие в крышке внешнего сосуда вставлен внутренний сосуд, который закрыт пластмассовой крышкой, через которую в него вставлен термометр с ценой деления в  $0,1^\circ\text{C}$  и металлическая мешалка. Внешний сосуд также снабжен термометром и мешалкой. Воздушная прослойка между двумя сосудами обеспечивает теплоизоляцию внутреннего сосуда, в котором происходит растворение, от окружающей среды.

Во внутренний сосуд налейте 25 мл дистиллированной воды комнатной температуры, отмеренной мерным цилиндром. На технических весах отвесьте на листке пергаментной бумаги 1–1,2 г безводного карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с точностью до 0,01 г.

Измерьте температуру воды в калориметре с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  – начальную температуру опыта  $t_{\text{нач}}$ . Сделайте из листка пергаментной бумаги маленькую воронку, вставьте ее в свободное отверстие пробки, аккуратно насыпьте через нее отвешенную соль в сосуд с водой и закройте отверстие пробкой.

Осторожно перемешивая раствор мешалкой, следите за изменением температуры в течение 5–7 минут. Записывайте показания термометра с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  первые 3 минуты с интервалом в 0,5 мин, дальше через 1 мин.

По полученным данным постройте кривую “температура – время”, откладывая по оси абсцисс время в минутах, по оси ординат – температуру.

Определите по графику наивысшую температуру раствора и вычислите разность температур  $\Delta t = (t_{\text{max}} - t_{\text{нач}})$ .

Зная общую массу раствора, равную сумме массы соли  $m_{\text{соли}}$  и массы воды  $m_{\text{воды}}$ , приняв удельную теплоемкость раствора равной теплоемкости воды, т. е.  $4,184 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$  ( $1 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$ ), а его плотность равной единице, подсчитайте молярную массу  $M$  взятой соли и вычислите ее теплоту растворения.

**Опыт 2.** Определение теплоты гидратации безводной соли.

*Последовательность выполнения опыта.* Работа проводится в упрощенном калориметре, изображенном на рисунке 4.1.

Получите у преподавателя индивидуальное задание, в котором указано, теплоту гидратации какой соли нужно определить.

Всю технику эксперимента нужно выполнять по описанию опыта 1. Следует только учесть, что температура раствора во время опыта будет не снижаться, а повышаться.

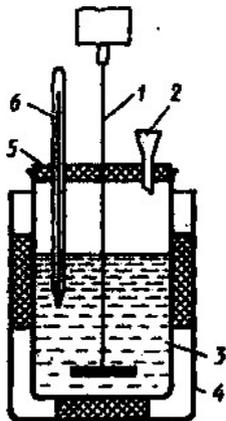


Рисунок 4.1 –

Калориметрическая установка:  
1 – мешалка; 2 – воронка; 3 –  
калориметрический стакан; 4 – наружный  
сосуд; 5 – крышка; 6 – термометр

- 1 Подсчитайте молекулярную массу взятой безводной соли.
- 2 Определите суммарный тепловой эффект растворения соли

$$\Delta H = \frac{4,18(m_B - m_C)\Delta t M_C}{m_C \cdot 1000}$$

- 3 Найдите в таблице приложения теплоту растворения кристаллогидрата взятой соли  $\Delta H_p$ .
- 4 Вычислите теплоту гидратации безводной соли:  $\Delta H_r = \Delta H - \Delta H_p$ .
- 5 Определите ошибку в процентах, сравнив результат опыта с данными таблицы приложения.

### **Работа 8. Методика построения кривых охлаждения**

Учитывая особенности полимерных систем, были внесены соответствующие изменения в методику построения кривых охлаждения. Измерительная ячейка представляет собой коническую пробирку из материала, не взаимодействующего с полимером химически и не оказывающего каталитическое воздействие на протекание в его объеме различных химических реакций. Схема установки для исследования фазовых превращений приведена на рисунке 4.2.

Эксперимент выполняли следующим образом. В пробирку 2, изготовленную из термостойкого стекла, инертного по отношению к исследуемому материалу и позволяющему легко извлекать образец из пробирки после выполнения эксперимента, засыпали тщательно перетертую в ступке смесь (см. рисунок 4.2) компонентов композиции полиэтилен – карбамид, туда же помещали термометр. Пробирку со смесью помещали в пробирконагреватель и нагревали до температуры на 30 °С выше температуры начала эксперимента, затем медленно охлаждадали, фиксируя показания термометра, через определенные равные промежутки времени (1 минута). После полного охлаждения сплавов строили кривые охлаждения.

По данным наблюдений строят кривые охлаждения, откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру. Кривые охлаждения индивидуального полимера и полимерного сплава существенно отличаются.

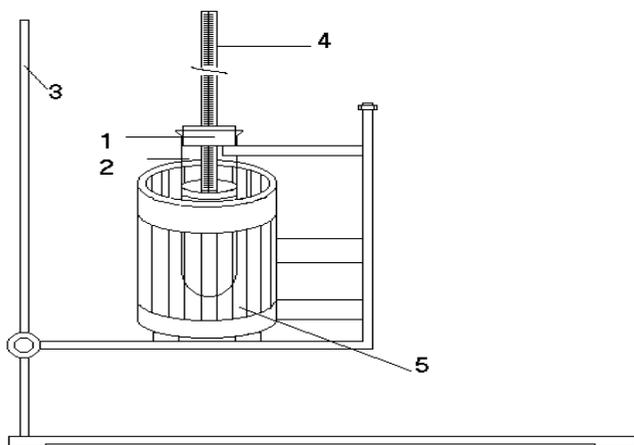


Рисунок 4.2 — Схема установки для исследования фазовых превращений:  
 1 – пробка; 2 – пробирка со смесью; 3 – штатив; 4 – термометр;  
 5 – пробирконагреватель

На рисунке 4.3, *a* показан характерный вид кривой охлаждения расплавленного полимера. В начале температура понижается практически линейно по кривой *ab*. При температуре, соответствующей точке *b*, начинается кристаллизация, сопровождающаяся выделением скрытой теплоты, вследствие чего температура некоторое время остается постоянной (на кривой появляется «ступенька»). Когда вся масса расплавленного полимера затвердеет, опять начинается понижение температуры по кривой *cd*.

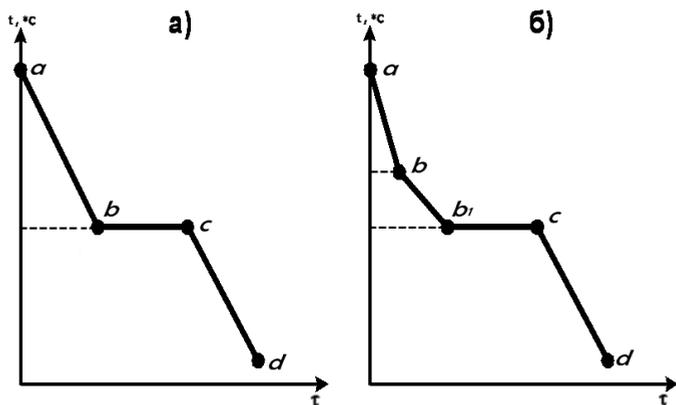


Рисунок 4.3 – Кривые охлаждения: расплавленного полимера (*a*);  
 сплава полимеров (*б*)

Несколько иной вид имеет кривая охлаждения сплава полимеров (рисунок 4.3, б). Точка  $b$ , как и на первой кривой, отвечает началу выделения из сплава кристаллов одного из входящих в него компонентов. При этом состав остающегося жидкого сплава изменяется, и температура его затвердевания непрерывно понижается во время кристаллизации. Однако выделяющаяся при кристаллизации теплота все же замедляет ход охлаждения, вследствие чего (в точке  $b$ ) происходит перелом кривой. Выпадение кристаллов и плавное понижение температуры происходят до тех пор, пока не достигается температура, при которой сплав закристаллизовывается без изменения состава. Здесь падение температуры приостанавливается (точка  $b_1$ ). На участке  $b_1 - c$  кристаллизуется эвтектический сплав, скрытой теплоты выделяется столько, сколько отводится. Этим объясняется температурная остановка на участке  $b_1 - c$  (эвтектический сплав кристаллизуется при постоянной температуре). Сплавы, которые кристаллизуются не в интервале температур, а при постоянной температуре, называются эвтектическими (от греч. *eutektos* – «легко плавящийся»). Структура таких сплавов после затвердевания называется эвтектикой и представляет собой высокодисперсную механическую смесь кристаллов компонентов, составляющих сплав. Ниже точки  $c$  фазовых изменений нет, скрытое тепло кристаллизации не выделяется. Поэтому участок  $c - d$  имеет такой же наклон, как и участок  $a - b$ .

**Пример построения диаграммы состояния системы полиэтилен – карбамид.** Диаграмма состояния сплавов строится в прямоугольных координатах: по вертикальной оси откладывают температуру, а по горизонтальной – концентрацию. Общее содержание обоих компонентов в любом сплаве равно 100 %. Для построения диаграммы необходимо иметь достаточный набор сплавов, различающихся содержанием компонентов, определить в каждом сплаве критические точки и перенести последние на координатную плоскость диаграммы.

Рассмотрим конкретный пример построения диаграммы состояния системы полиэтилен – карбамид (ПЭ –  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). Точки  $A$  и  $B$  на диаграмме – это температуры плавления чистых компонентов системы: ПЭ (110...125 °С) и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (140 °С).

При охлаждении расплавленного полиэтилена (рисунок 4.4, а) первоначально наблюдается монотонное понижение температуры во времени (участок 0–1 на кривой охлаждения). Расчет правила фаз ( $C = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$ ) подтверждает моновариантность системы (можно менять температуру, не нарушая фазового равновесия).

Горизонтальная площадка на кривой охлаждения свидетельствует о переходе полиэтилена из жидкого состояния в твердое (кристаллизация). В процессе кристаллизации, протекающей в течение периода времени 1–1', потери теплоты в окружающую среду при охлаждении сплава компенсируются выделяющейся теплотой кристаллизации, поэтому температура на отрезке 1–1' остается практически постоянной.

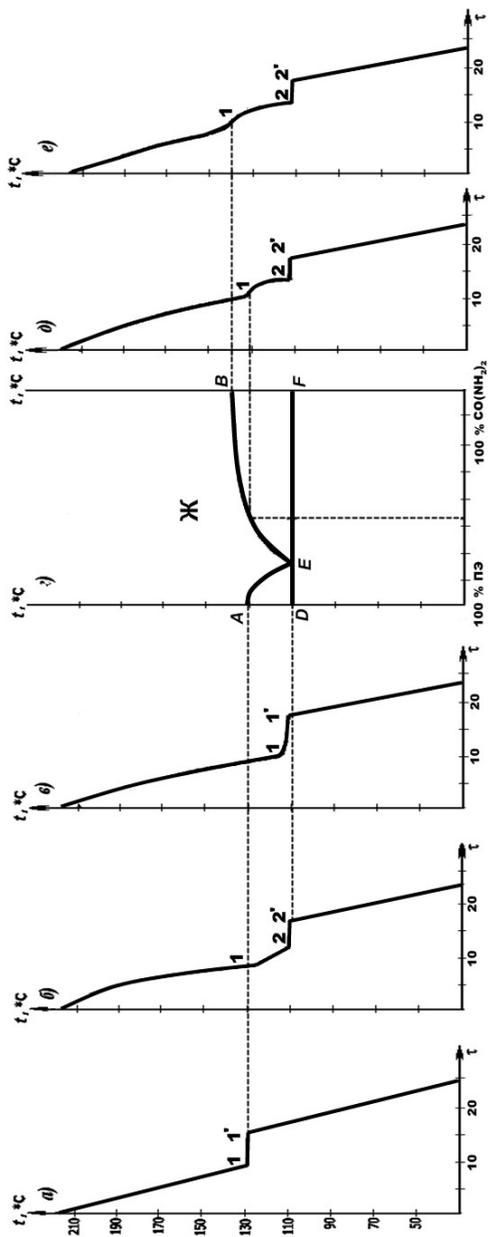


Рисунок 4.4 – Построение диаграммы состояния системы полиэтилен—карбамид

$a$  – 100 % ПЭ;  $b$  – 88 % ПЭ + 12 % СО(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  $c$  – 86 % ПЭ + 14 % СО(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  $d$  – 30 % ПЭ + 70 % СО(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  $e$  – 100 % СО(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Правомерность наличия горизонтальной площадки на кривой охлаждения подтверждается правилом фаз ( $C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$ ). Система безвариантна и до тех пор, пока идет кристаллизация, не имеет не одной степени свободы (температуру нельзя менять, иначе нарушается фазовое равновесие и изменяется число фаз). В точке 1' кристаллизация заканчивается, и при дальнейшем понижении температуры происходит охлаждение уже закристаллизовавшегося полиэтилена ( $C = 1$ ). Кривая охлаждения карбамида (рисунок 4.4, *e*) имеет аналогичный характер и отличается лишь температурным уровнем площадки ( $140^\circ\text{C}$ ).

Полученные критические точки кристаллизации полиэтилена и карбамида переносят с кривых охлаждения на график (рисунок 4.4, *z*) температура – содержание компонентов (точка *A*, соответствующая периоду 1–1 для 100 % ПЭ с кривой охлаждения *a*, и точка *B* – 1–1 для 100 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  с кривой охлаждения *e*).

Кристаллизация сплава, содержащего 88 % ПЭ и 12 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , начинается при более низкой температуре (рисунок 4.4, *б*), чем кристаллизация чистого ПЭ, и первоначально (от точки 1 до точки 2) характеризуется лишь уменьшением скорости охлаждения (перегиб кривой), что подтверждается правилом фаз ( $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$ ). Как показывает анализ, кристаллы, выпадающие из жидкости в интервале температур 1–2, представляют собой чистый полиэтилен. Выделение полиэтилена и рост его кристаллов при охлаждении от точки 1 до точки 2 вызывает обеднение жидкой части сплава полиэтиленом и соответственно обогащение карбамидом. Когда достигается соотношение 86 % ПЭ и 14 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , выделение и рост кристаллов ПЭ прекращаются, а жидкая часть сплава кристаллизуется в виде смеси мелких кристаллов ПЭ и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (эвтектики).

В период эвтектического превращения в равновесии одновременно находятся три фазы: жидкая и эвтектические кристаллы ПЭ и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , поэтому  $C = 2 - 3 + 1 = 0$ . Система безвариантна. Это подтверждает правильность хода кривой охлаждения. Ниже точки *E* никаких фазовых превращений не происходит и сплав состоит из кристаллов ПЭ и эвтектики ( $C = 1$ ).

Сплав, содержащий 86 % ПЭ и 14 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (рисунок 4.4, *в*), имеет строго эвтектический состав, предельно насыщен обоими компонентами, поэтому кристаллизация его происходит при постоянной температуре ( $t = 100^\circ\text{C}$ ).

Этот сплав называется эвтектическим. Кривая *AE* показывает температуру кристаллизации ПЭ из расплава, богатого полиэтиленом, а кривая *EB* – температуру кристаллизации карбамида из расплава, богатого карбамидом.

Видно, что по мере увеличения содержания второго компонента ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) температуры кристаллизации как ПЭ, так и карбамида понижаются. Точка *E* принадлежит обоим кривым: из расплава, состав которого отвечает этой точке, кристаллизуются одновременно оба компонента. Эта совместная кристаллизация происходит при самой низкой температуре. Ответе

чающий точке  $E$  состав называется эвтектическим составом или просто эвтектикой. Это превращение отображается следующим образом:



У сплава, содержащего 30 % ПЭ и 70 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (рисунок 4.4, д), кривая охлаждения подобна кривой, приведенной на рисунке 4.4, б. Принципиальное отличие первой заключается в том, что в данном случае эвтектическому превращению предшествует выделение кристаллов избыточного карбамида.

Точки АЕВ – критические точки начала кристаллизации сплава, образуют линию ликвидус, а точки DEF конца кристаллизации – линии солидус. Линия ликвидус показывает температуру начала кристаллизации при охлаждении. Выше ликвидуса сплавы находятся в жидком состоянии (Ж). Линия солидус – температура окончания кристаллизации сплавов. Ниже линии солидус сплавы находятся в твердом состоянии.

В интервале ликвидус – солидус в сплаве одновременно находятся жидкая и твердая фазы.

*Последовательность выполнения опыта.* При выполнении работы учебная подгруппа делится на бригады по числу исследуемых составов. Каждая бригада выполняет термический анализ одного из исследуемых сплавов.

1 Получить у преподавателя задание и исходные компоненты для эксперимента.

2 На аналитических весах взвесить необходимые массы компонентов.

3 Точно взвешенные оба компонента поместить в ступку и тщательно перемешать.

4 В коническую пробирку насыпать до половины  $\frac{1}{2}$  пробирки исследуемой смеси; и туда же поместить термометр, а затем закрепить пробирку в пробирконагревателе.

5 Нагреть исследуемую смесь на 20–30 °С выше, чем температура плавления исследуемых компонентов и выдержать при этой температуре 10 минут до полного расплавления компонентов композиции.

6 Отключить нагрев и приступить к охлаждению сплава, записывая через равные промежутки времени (30 секунд) температуру сплава. Записать результаты в таблицу 4.1.

*Таблица 4.1 - Температура – время*

Номер измерения	Время, с	Температура, °С

7 По полученным данным построить кривую охлаждения в координатах «температура – время».

8 По кривой охлаждения найти критические точки исследуемого состава.

9 Свести критические точки всех исследуемых сплавов в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 – Критические точки сплавов исследуемой системы

Номер сплава	Состав сплава	Температура фазового перехода, °С	
		начало	окончание

10 На основании результатов таблицы 4.2 построить диаграмму состояния изучаемой системы.

### Содержание отчета

- 1 Название и цель работы.
- 2 Краткое описание теоретических основ метода термоанализа.
- 3 Выполнить все пункты проведения работы с подробным описанием в соответствии с заданием.
- 4 Сделать выводы по работе.

### Контрольные вопросы

- 1 Кратко охарактеризуйте сущность термического анализа.
- 2 Какие вещества называют полимерами?
- 3 Перечислите физические состояния, характерные для полимерных веществ, дайте характеристику каждому физическому состоянию вещества.
- 4 Назовите фазовые состояния полимеров и охарактеризуйте их.
- 5 Что представляет собой кривая охлаждения?
- 6 Опишите методику построения кривых охлаждения.
- 7 Что такое эвтектика? Какой сплав называется эвтектическим и почему?
- 8 Дайте определение понятию «фаза». Какие бывают фазы?
- 9 Что вы понимаете под термином «фазовое превращение»?
- 10 Охарактеризуйте понятие «система»? Перечислите основные виды термодинамических систем и дайте им определение.
- 11 В чем заключается сущность правила фаз Гиббса? Назовите параметры, определяющие фазовые состояния системы?
- 12 Назовите основные виды линии диаграммы состояния и охарактеризуйте их физический смысл.

## 5 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 5.1 Электродные потенциалы

Механизм возникновения электродных потенциалов, их количественное определение, процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или вызваны электрическим током, изучаются особым разделом химии – *электрохимией*.

К электрохимическим относятся явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов), например, при погружении металлической пластинки в воду (рисунок 5.1).

Для всех металлов характерно свойство в большей или меньшей степени растворяться в воде. При этом в воду переходят положительно заряженные ионы металла, в результате чего пластинка (из-за появления в ней избыточных электронов) заряжается отрицательно. Гидратированные катионы металла скапливаются возле поверхности пластинки и на границе раздела двух фаз (металл – раствор). Возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся некоторой разностью электростатических потенциалов. Между пластинкой и раствором устанавливается окислительно-восстановительное равновесие:

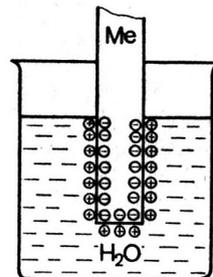
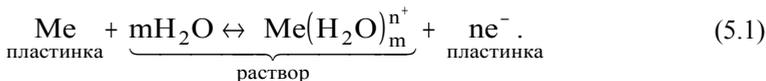


Рисунок 5.1 – Возникновение двойного электрического слоя при погружении металла в воду



При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе мала или металл достаточно активный, вследствие чего равновесие процесса (5.1) сдвинуто вправо, то металлическая пластинка заряжается отрицательно (рисунок 5.2, *а*). В этом случае, когда концентрация катионов металла в растворе велика или металл малоактивный, равновесие процесса (5.1) сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно (рисунок 5.2, *б*). В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется *электродным потенциалом*  $E$ . Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

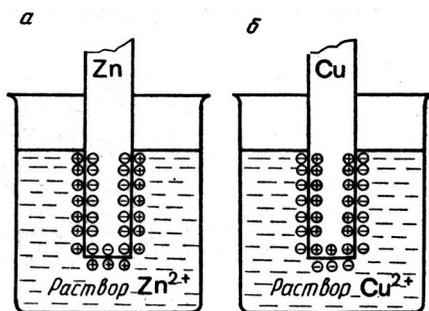


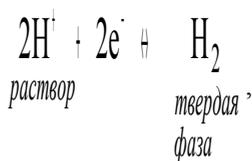
Рисунок 5.2 – Образование двойного электрического слоя при погружении металла в раствор собственной соли:

*a* – активный металл; *б* – малоактивный металл

Пластинка металла и раствор его соли (т. е. катионы этого металла) вместе составляют единую *окислительно-восстановительную систему*, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и pH среды.

При определении скачка потенциалов в окислительно-восстановительных системах, не содержащих твердой фазы (например:  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{3-}/\text{Cr}^{3+}$ ) используют инертные электроды (благородные металлы, графит). В этом случае инертные электроды, адсорбируя из раствора молекулы, атомы или ионы, играют роль твердой фазы, обеспечивающей возникновение скачка потенциалов на межфазовой границе.

*Стандартные электродные потенциалы.* Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В качестве стандартного электрода сравнения обычно используют *водородный электрод*. Он изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с активностью ионов водорода, равной единице (что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л). Через раствор при 298 К (25 °С) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород (рисунок 5.3), который поглощается платиной. Таким образом, поверхность платинового электрода фактически насыщена водородом, в результате чего в системе устанавливается равновесие:



которое характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название *стандартного водородного потенциала*  $E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ , а его численное значение условно принято равным нулю.

Сочетая электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал  $E$  данной системы. Для сравнения окислительно-восстановительных свойств различных систем по их электродным потенциалам необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются концентрация ионов, равная 1 моль/л (точнее активность), давление газообразных веществ 101,325 кПа температура 298 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях, носят название *стандартных электродных потенциалов* и обозначается через  $E^\circ$ . Они часто называются также *окислительно-восстановительными* или *редокс-потенциалами*, представляя собой разность между редокс-потенциалом системы при стандартных условиях и потенциалом стандартного водородного электрода.

Знак конкретного  $E^\circ$  соответствует заряду электрода по отношению к стандартному водородному электроду.

В приложении А приведены стандартные электродные потенциалы окислительно-восстановительных систем, записанных в форме уравнений полуреакций восстановления, в левой части которых находятся атомы, ионы или молекулы, принимающие электроны (окисленная форма):



Эти системы в таблице расположены в порядке возрастания величин их потенциалов, что соответствует падению восстановительной и росту окислительной активности. Система с большим электродным потенциалом всегда является окислителем по отношению к системе с меньшим потенциалом.

Выделяя из этого ряда окислительно-восстановительные системы типа  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$  и располагая их в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, получают *электрохимический ряд напряжений* металлов:

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni,  
Sn, Pb, H<sub>2</sub>, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Электрохимический ряд напряжений характеризует свойства металлов в водных растворах:

1) чем меньше электродный потенциал металла, тем легче он окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов;

2) металлы, имеющие отрицательные электродные потенциалы, т. е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот;

3) каждый металл способен вытеснить (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокий электродный потенциал.

При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение равновесного электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы, записанной в форме  $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ , определяется по уравнению Нернста

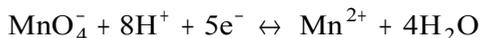
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(Red)}{c(Ox)}, \quad (5.2)$$

где  $E_{Ox/Red}$  и  $E_{Ox/Red}^{\circ}$  – соответственно электродный и стандартный потенциалы системы;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – постоянная Фарадея;  $n$  – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;  $c(Red)$  и  $c(Ox)$  – молярные концентрации соответственно восстановленной и окисленной форм соединения.

При подстановке численных значений  $R$  (8,314 кДж/(моль·К)),  $F$  (96 494 Кл) и  $T$  (298 К) и замене натуральных логарифмов на десятичные выражение (5.2) упрощается:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(Red)}{c(Ox)}. \quad (5.3)$$

Например, для окислительно-восстановительной системы



уравнение Нернста имеет вид

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(Mn^{2+})}{c(MnO_4^-) \cdot c^8(H^+)}. \quad (5.4)$$

## 5.2 Гальванический элемент

Ячейка для измерения электродного потенциала (рисунок 5.3) представляет собой пример электрохимического (гальванического) элемента –

устройства, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции непосредственно преобразуется в электрический ток.

Гальванический элемент состоит из двух полуэлементов (окислительно-восстановительных систем), соединенных между собой металлическим проводником. На каждом полуэлементе (часто называемом электродом) происходит полуреакция (электродный процесс).

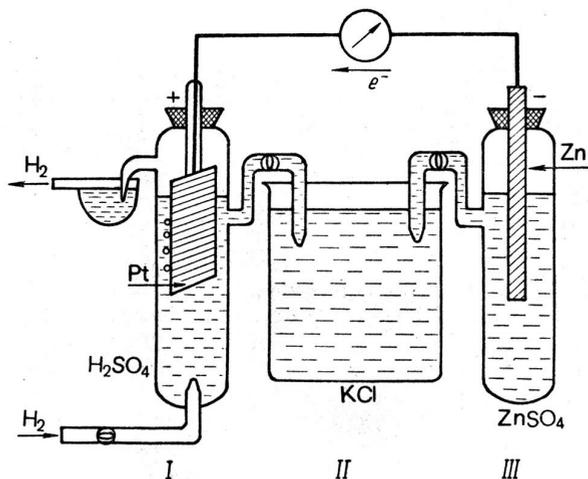
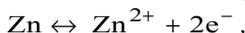
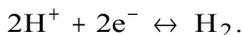


Рисунок 5.3 – Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала:  
I – водородный электрод; II – солевой мостик; III – измеряемый электрод

Процесс окисления (отдача электронов) осуществляется на аноде (отрицательный полюс), а восстановления (прием электронов) – на катоде (положительный полюс). Например, в гальваническом элементе, изображенном на рисунке 5.3, анодом является цинковый электрод:



а катодом – водородный:



Электроны от анода по внешней цепи протекают к катоду. Соответствующая схема такого гальванического элемента записывается следующим образом:  $(-)\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || 2\text{H}^{+} | \text{H}_2, \text{Pt}(+)$ . На схеме одна вертикальная линия изображает границу раздела фаз (электрод – раствор), а две вертикальные линии – границу между растворами (на практике она обычно обеспечи-

вается с помощью солевого мостика – U-образной трубки с раствором электролита, необходимого для замыкания цепи между двумя электродами).

Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов (*электродвижущая сила – ЭДС*) двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой. ЭДС ( $\Delta E$ ) любого гальванического элемента определяется общей формулой

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}, \quad (5.5)$$

где  $E_{\text{к}}$  и  $E_{\text{а}}$  – электродный потенциал соответственно на катоде и на аноде. Так как  $\Delta E$  может иметь только положительное значение, то  $E_{\text{к}} > E_{\text{а}}$ , т. е. катодом является электрод с более высоким электродным потенциалом.

С помощью электродных потенциалов достаточно просто решается вопрос о составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, направлении и полноте их самопроизвольного протекания и т. п.

Как известно, термодинамическим условием самопроизвольного протекания химического процесса является отрицательное значение изменения изобарно-изотермического потенциала, т. е.  $\Delta G < 0$ . Взаимосвязь между этой термодинамической функцией и ЭДС гальванического элемента, составленного из двух окислительно-восстановительных систем, выражается формулой

$$\Delta G = -nF\Delta E, \quad (5.6)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в суммарном окислительно-восстановительном процессе.

Из выражения (5.8) следует, что *термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении является положительное значение ЭДС ( $\Delta E$ )*, когда система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т. е. восстанавливается. Например, в гальваническом элементе, состоящем из двух электродов, характеризующихся следующими параметрами:

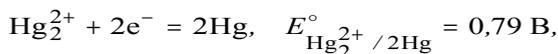


суммарный окислительно-восстановительный процесс самопроизвольного осуществления при условии протекания восстановительной реакции только на медном электроде, а окислительной – на цинковом. Следовательно, в объединенном уравнении электродная реакция процесса с меньшим потенциалом записывается в обратном направлении, а процесс с большим потенциалом – в том виде, в каком она представлена в приложении А, т. е. в форме процесса восстановления:

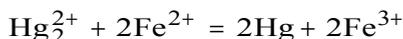


$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Если окислитель и восстановитель распложены достаточно далеко друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов, то направление окислительно-восстановительного процесса практически однозначно определяется их взаимным положением в этом ряду. При близких значениях  $E^\circ$  (разница меньше 0,3 В) необходимо учитывать, помимо рН среды и температуры, также концентрации реагирующих веществ, поскольку при изменении этих параметров процесса зачастую может изменяться и направление его протекания. Так, например, при сочетании двух полуреакций



суммарный процесс



может самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлении, что определяется прежде всего соотношением концентраций ионов железа и ртути.

При

$$c(\text{Hg}_2^{2+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-1} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,79 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{10^{-1}} \approx 0,76 \text{ В,}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 - \frac{0,059}{1} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-4}} \approx 0,59 \text{ В,}$$

т. е.  $E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} > E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  и реакция протекает слева направо.

При обратном соотношении концентраций

$$c(\text{Hg}_2^{2+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-1} \text{ моль/л} \quad \text{и} \quad c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,67 \text{ В, а } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,95 \text{ В,}$$

т. е.  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}$  и реакция идет справа налево.

Принципиально возможно, используя одинаковые электроды и один же раствор разной концентрации, создать необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов. Такой гальванический элемент называется *концентрационным* и работает он за счет выравнивания концентраций.

Применяя значение  $\Delta E^\circ$  окислительно-восстановительной реакции, можно рассчитывать ее константу равновесия. Для суммарного процесса типа  $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$  уравнение Нернста (при 298 К) имеет вид

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(\text{Red}_1) \cdot c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Ox}_1) \cdot c(\text{Red}_2)}. \quad (5.7)$$

Отношение концентраций представляет собой выражение константы равновесия окислительно-восстановительного процесса:

$$K = \frac{c(\text{Red}_1) \cdot c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Ox}_1) \cdot c(\text{Red}_2)}. \quad (5.8)$$

По мере протекания процесса концентрации  $\text{Ox}_1$  и  $\text{Red}_2$  уменьшаются, а  $\text{Red}_1$  и  $\text{Ox}_2$  – увеличиваются, что приводит в результате к значению  $\Delta E = 0$  и, следовательно, к  $\Delta G = 0$ , характеризующему состояние равновесия:

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{0,059}{n} \lg K, \quad (5.9)$$

откуда  $K$  можно рассчитать по выражению

$$K = 10^{\frac{n\Delta E^\circ}{0,059}}. \quad (5.10)$$

*Окислительно-восстановительные свойства воды.* Так как рассматриваемые окислительно-восстановительные реакции протекают в водных растворах, то необходимо учитывать и окислительно-восстановительные свойства воды. С этой точки зрения особое значение имеют два типа процессов, протекающих в водных растворах. Первый – восстановление ионов водорода  $\text{H}^+$  или молекул воды (*вода – окислитель*):



Второй – окисление ионов гидроксила  $\text{OH}^-$  или молекул воды (*вода – восстановитель*):



Учитывая, что  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$ , и считая  $c(\text{H}_2)$  равной единице, после преобразований получаем  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0591 \lg c(\text{H}^+)$ .

Так как  $\lg c(\text{H}^+) = -\text{pH}$ , то  $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$ , что при  $\text{pH}=7$  соответствует  $E = -0,41 \text{ В}$ . Следовательно, все окислительно-восстановительные системы с  $E < -0,41 \text{ В}$  в водных растворах термодинамически неустойчивы и поэтому металлы, имеющие электродный потенциал более отрицательный, чем  $-0,41 \text{ В}$ , могут вытеснять водород из воды. Однако практически вследствие образования на металлической поверхности оксидных пленок, обладающих защитным действием, эта способность проявляется только у щелочных и щелочноземельных металлов.

Если вода выступает как восстановитель, то в зависимости от  $\text{pH}$  среды окислительно-восстановительный потенциал этой системы определяется соотношением  $E = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$ . Следовательно, все окислительно-восстановительные системы с потенциалом, большим  $0,82 \text{ В}$ , при  $\text{pH}=7$  должны разлагать воду с выделением кислорода. Однако в силу ряда кинетических факторов водные растворы многих таких систем относительно устойчивы, например раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Таким образом, хотя термодинамическая устойчивость окислителей и восстановителей в водном растворе такова, что потенциалы их пар должны находиться в пределах от  $-0,059 \text{ pH}$  до  $(1,23 - 0,059 \text{ pH}) \text{ В}$ , реальный интервал примерно вдвое больше из-за вышеуказанных факторов. Это обстоятельство значительно увеличивает многообразие химии водных растворов.

### 5.3 Коррозия и защита металлов

Под влиянием внешних условий (действия воздуха, различных газов, воды, растворов кислот, щелочей, солей) металлы подвергаются разрушению. Разрушение металлов, вызванное химическим или электрохимическим воздействием на них среды, в которой они находятся, получило название **коррозия**. Одним из распространенных примеров коррозии – это *ржавление металлов*.

Принято различать коррозию химическую и электрохимическую. При *химической коррозии* металлы подвергаются действию различных газов, паров воды (при высокой температуре), а также действию жидкостей, не проводящих электрического тока. Электрохимическая коррозия происходит под действием растворов различных электролитов.

Изменение поверхности металлов на воздухе объясняют тем, что поверхность их покрывается тончайшей пленкой оксидов – продуктов взаимодействия металла с кислородом воздуха. Как правило, при повышении температуры этот процесс ускоряется. Если образующаяся на поверхности металла оксидная пленка плотная, как например, у алюминия или цинка, то она предохраняет металл от дальнейшего окисления. В этом случае сами продукты коррозии предохраняют металл от дальнейшего разрушения. У других металлов, в частности у железа, поверхностная пленка пористая, поэтому через нее проникает кислород воздуха, такая пленка не предохраняет металл от дальнейшего разрушения. Пленки на поверхности металла образуются и в результате действия на металл некоторых других (не только кислорода) газов, находящихся в воздухе.

Поверхностные оксидные пленки возникают также при взаимодействии железа и его сплавов с некоторыми минеральными кислотами, например концентрированной серной и азотной. Однако полученная таким образом плотная пленка в отличие от оксидной, образованной в результате взаимодействия железа с кислородом воздуха, предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

Если поверхность металла соприкасается с электролитами (растворами кислот, щелочей и солей), имеет место *электрохимическая коррозия*. Очень трудно провести грань между химической и электрохимической коррозией. Так, например, газы, растворяясь в пленке воды, почти всегда находящейся на поверхности металла, создают условия для электрохимической коррозии. Электрохимическая коррозия по существу напоминает работу гальванического элемента, так как почти все без исключения технические металлы неоднородны. Различные включения и примеси в металле могут играть роль электродов: одни – анодов, другие – катодов.

В зависимости от условий, в которых находится металлическое изделие, от природы металла и способов получения изделий применяют различные методы борьбы с коррозией металлов. Различают следующие методы защиты металлов от коррозии.

1 Металлические и неметаллические покрытия металлов.

2 Обработка внешней среды, например, дегазация воды, питающей котельные установки, с целью удаления кислорода; введение в среду газов, образующих на поверхности металлов защитные пленки (летучие ингибиторы); введение в жидкую среду веществ, так называемых замедлителей, задерживающих процесс растворения металлов в растворе электролитов и неэлектролитов и т. д.

3 Электрохимические методы защиты: протекторная защита, электродренажная и др.

**Защитные оксидные пленки и их испытание.** Некоторые окислительные пленки, образующиеся в результате коррозии, защищают металл от дальнейшего его разрушения. Они получают при нагревании металлов, а также при специальной обработке. Пользуясь этим явлением, часто создают искусственные пленки. Образование таких пленок называют *оксидированием*. Оксидирование играет не только защитную роль, но и придает изделиям красивую окраску. Этому процессу подвергаются изделия из стали, алюминия и его сплавов, цинка и его сплавов.

**Ингибиторы коррозии металлов.** Для защиты металлов от коррозии часто к растворам электролитов добавляют в небольших количествах вещества, в присутствии которых резко уменьшается скорость растворения металлов. Такие вещества получили название травильных присадок или *ингибиторов коррозии*.

Ингибиторы коррозии часто применяют при кислотном способе удаления окалина с поверхности металла, так как в этом случае наряду с оксидами в кислотах растворяется и металл, что влечет потерю последнего. При травлении кислотами не только происходит потеря металла, но могут ухудшиться и его некоторые механические свойства. Например, при реакции железа с кислотой выделяется водород, который диффундирует в железо и делает его хрупким. Последнее явление называется водородной хрупкостью. Добавление ингибиторов в травильную ванну с кислотой резко снижает растворение металла, почти не влияя на скорость растворения его оксидов. Травление металлов в растворах кислот с добавкой ингибиторов не вызывает водородной хрупкости.

Торможение реакции в присутствии ингибиторов объясняют тем, что частицы ингибиторов адсорбируются на поверхности металла, образуя защитную пленку, что затрудняет переход металла в раствор. В зависимости от природы металла, его структуры, а также природы ингибиторов тормозящее действие ингибиторов различно.

Эффективность действия ингибиторов выражают по-разному. Часто ее характеризуют величиной защитного действия  $Z$ , %:

$$Z = \frac{p_0 - p}{p_0} \cdot 100, \quad (5.11)$$

где  $p_0$  – скорость растворения металла в чистой кислоте;  $p$  – скорость растворения металла в кислоте с ингибитором.

Эффективность действия ингибиторов выражают по-разному. Часто ее характеризуют величиной ингибиторного эффекта

$$\gamma = \frac{P_0}{P} \quad (5.12)$$

Ингибиторный эффект  $\gamma$  показывает, во сколько раз ингибитор замедляет растворение металла в кислотах.

Если для предохранения металлических изделий нельзя применять различные покрытия и смазки, как, например, при защите игольных изделий, шарикоподшипников и т. д., то используют так называемые *летучие ингибиторы*. К ним относят вещества, пары которых, адсорбируясь на поверхности металла, образуют невидимую защитную пленку. Обычно в качестве летучих ингибиторов, или, как их называют, ингибиторов атмосферной коррозии, рекомендуют амины, нитриты аминов, сложные органические эфиры карбоновых кислот и карбонаты аминов.

Особенность ингибиторов атмосферной коррозии состоит в том, что некоторые из них защищают только черные металлы, а другие – только цветные. Это объясняется тем, что компоненты некоторых летучих ингибиторов при взаимодействии с цветными металлами образуют с ними растворимые комплексные соединения, т.е. в этом случае они превращаются в стимуляторы разрушения поверхности металла. Так, например, амины при действии на медь и некоторые медные сплавы дают комплексные соли меди, легко растворимые в воде.

## 5.5 Экспериментальные работы

### Работа 9. Исследование ЭДС гальванических элементов

*Реактивы, материалы, оборудование:* Универсальный иономер, колбы мерные на 50–100 мл, мерные пипетки вместимостью 1 мл, растворы сульфата меди и цинка, медные и цинковые электроды.

*Последовательность выполнения опыта.* Прибор для измерения ЭДС требует тридцатиминутного прогрева, поэтому после ознакомления с разделом "Порядок выполнения работы" необходимо в первую очередь подготовить прибор к работе. Для этого проверить и при необходимости установить механический нуль стрелки показывающего прибора (рисунок 5.4). Проверить, установлены ли кнопочные переключатели в положение "I°" и "I–I9", после чего прибор включить в сеть и прогреть в течение 30 мин.

По заданию преподавателя приготовить из I M растворов  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{ZnSO}_4$  электролиты, в которых будет проводиться измерение электродных

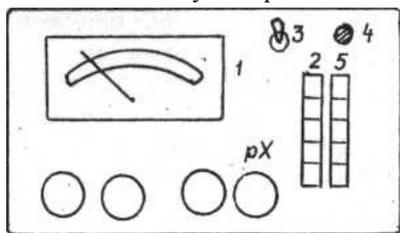


Рисунок 5.4 – Панель преобразователя:

- 1 – показывающий прибор; 2 – кнопки выбора рода работы; 3 – выключатель сети; 4 – глазок индикации выключения; 5 – кнопки выбора диапазона

потенциалов меди и цинка. Растворы готовить методом разбавления. Например, для приготовления 0,1 М раствора  $\text{CuSO}_4$  необходимо взять 10 мл 1 М раствора  $\text{CuSO}_4$ , перенести его с помощью мерной пипетки в колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и разбавить дистиллированной водой до метки. Раствор тщательно перемешать и перелить в стеклянный стаканчик, который устанавливают на поворотный столик подставки (рисунок 5.5). Исследуемый электрод (медный или цинковый) зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и протирают спиртом. Вторым полуэлементом служит хлорсеребряный электрод сравнения, который широко используется в практике электрохимических измерений. Он состоит из серебряной проволоки со слоем  $\text{AgCl}$ , погруженной в насыщенный раствор  $\text{KCl}$ . Потенциал такого электрода имеет устойчивое значение и составляет 0,201 В.

Оба электрода вставить в держатель подставки, а токоотводы подсоединить к иономеру (см. рисунок 5.5). Провести измерение ЭДС и затем рассчитать значение потенциала электрода по водородной шкале по формуле.

$$\varphi_x = \pm E + 0,201. \quad (5.13)$$

Для замера необходимо нажать кнопку "mV" и кнопку выбранного диапазона измерений, а также нажать (-) или отжать (+) кнопки "анионы / катионы (+/-)" в зависимости от полярности измеряемого напряжения. После установления показаний стрелки прибора записать в журнал результаты и вычислить потенциал электрода по водородной шкале, используя выражение (5.15). Измерения проводить через 10–15 мин после погружения электродов.

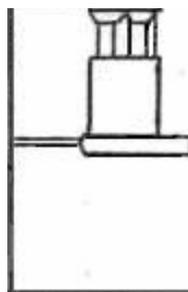
Аналогичным образом проводят измерение потенциала второго полуэлемента. Полученные результаты позволяют установить зависимость ЭДС медноцинкового гальванического элемента от концентрации собственных ионов в растворе и построить графики  $\varphi - \lg[\text{Cu}^{2+}]$  или  $[\text{Zn}^{2+}]$ . Если электроды обратимы, то должна наблюдаться линейная зависимость.

Данные ответов оформить в виде таблицы 5.1 и графиков, а расчеты проводить, используя значения концентраций, а не активности собственных ионов.

Таблица 5.1 – Значения электродных потенциалов

№ п/п	Концентрация электролита, С, моль/дм <sup>3</sup>	lgC	φ, В Zn/ZnSO <sub>4</sub>		φ, В Cu/CuSO <sub>4</sub>	
			расчетное	измеренное	расчетное	измеренное

Рисунок 5.5 – подставка в сборе



1	0,01	-2				
2	0,1	-1				

### Контрольные вопросы

- 1 Что понимают под электродным потенциалом?
- 2 Как можно рассчитать электродный потенциал, если известны активности собственных ионов в электролите?
- 3 Рассчитать ЭДС гальванического элемента:  
 $\text{Fe}|\text{FeSO}_4||\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$ , если  $C(\text{Fe}^{2+})=10^{-4}$  моль/л, а  $C(\text{Zn}^{2+})=10^{-2}$  моль/л.

### Работа 10. Коррозия и защита металлов

#### Опыт 1. Испытание коррозионной устойчивости оксидных пленок.

*Реактивы, материалы, оборудование.* Стальная пластинка; штатив с держателем; спиртовка; 0,1 н. раствор  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

*Последовательность выполнения опыта.* Образование пленки на поверхности металла при нагревании стальной пластинки можно обнаружить по появлению так называемых цветов побежалости. Стальную пластинку длиной 25–30 см, шириной 1,5–2 см тщательно очищают наждачной бумагой, один конец пластинки зажимают держателем штатива, а другой помещают над пламенем горелки.

По мере нагревания пластинки на ней появляются цвета побежалости. После этого пластинку снимают с огня и охлаждают. На охлажденную пластинку через каждые 2 см по длине пластинки наносят по капле 0,1 н. раствора медного купороса. По скорости появления медного пятна судят о защитных свойствах различных участков оксидной пленки, образующейся на металле.

**Опыт 2. Оксидирование.** Оксидирование стальных изделий проводят двумя способами: мокрым, или химическим, и сухим, который называется еще термический способ.

Химическое оксидирование проводят в растворах щелочи, к которым добавляют нитраты и нитриты щелочных металлов.

*Реактивы, приборы и материалы.* Раствор, состоящий из 800 г/л  $\text{NaOH}$ , 50 г/л  $\text{NaNO}_3$  и 200 г/л  $\text{NaNO}_2$ ; стальные пластинки, очищенные от загрязнений и жира.

*Последовательность выполнения опыта.* Нагревают приготовленный для оксидирования раствор до кипения и опускают в него стальные пластинки на 20–40 мин, пока изделие не приобретет красивый черный цвет с синеватым оттенком, после этого вынимают пластинки из раствора, тщательно промывают их и испытывают на коррозионную устойчивость, как указано выше.

Сравнивают защитные свойства оксидированных пластинок с пластинками неоксидированными, для чего помещают на поверхности оксидированной и неоксидированной пластинок по капле 0,1 н. раствора медного купороса и отмечают время появления медного пятна.

**Опыт 1.** Защитные свойства ингибиторов кислотной коррозии

*Реактивы, материалы, оборудование:*

Термостат; три пластинки из стали размером 20×50×2 мм с отверстиями для крючка; три стакана на 150–200 мл с крышками, к которым припаяны стеклянные крючки для подвешивания пластинок; мерный цилиндр на 100 мл; стеклянные палочки; часовое стекло; 4 н. раствор химически чистой соляной кислоты; уротропин (гексаметилентетрамин); гидрозоль, содержащий 30 г/л желатина; спирт; ацетон.

*Последовательность выполнения опыта*

В три стакана наливают по 80–100 мл 4 н. раствора соляной кислоты. В первый стакан добавляют 1 г уротропина, в следующий – 2 г желатина, а третий стакан оставляют для контроля. Растворы в стаканах тщательно размешивают стеклянной палочкой. Затем стаканы помещают в термостат. После того как температура растворов в стаканах достигнет 60 °С, в них на крючках (рисунок 5.6) помещают пластинки из стали, предварительно вычищенные до блеска наждачной бумагой, вытертые ватой, смоченной ацетоном или спиртом, и взвешенные на аналитических весах.

Через 3 ч пластинки (по возможности одновременно) извлекают из растворов, промывают водой, протирают спиртом, высушивают и взвешивают на аналитических весах. Результаты опыта записывают в таблицу 5.2.

На основании полученных результатов рассчитывают защитное действие ингибиторов и тормозящий эффект (коэффициент торможения) по формулам 6.1 и 6.2.

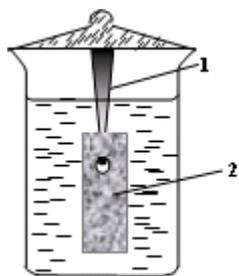


Рисунок 5.6 – Прибор для испытания ингибитора кислотной коррозии:  
1 – крючок для подвешивания пластинок; 2 – пластинка

Таблица 5.2 – Результаты взвешивания пластики и расчет скорости растворения

Условия опыта	Масса пластинки		Потеря в массе, г	Площадь пластинки, см <sup>2</sup>	Скорость растворения, г/см <sup>2</sup> ·ч
	до опыта, г	после опыта, г			
Кислота					
Кислота с уротропином					
Кислота					

## Содержание отчета

- 1 Рассчитать защитное действие  $Z$  и ингибиторный эффект  $\gamma$  по формулам 5.13 и 5.14.
- 2 Заполнить таблицу 5.2.

### Контрольные вопросы

- 1 В чем сущность ингибиторного действия некоторых веществ, добавляемых к кислотам?
- 2 В чем различие между катализаторами и ингибиторами?
- 3 Укажите практическое применение ингибиторов и их значение в народном хозяйстве.

## 6 ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### 6.1 Признаки дисперсных систем

Многие основные законы, например, закон постоянства состава, закон Фарадея, правило фаз и т.д., в коллоидной химии приобретают совершенно иное звучание. Все законы физической химии были установлены для предельно идеализированных систем (идеальные газы и растворы) с перспективой дальнейшего их усложнения на пути к реальным системам. Реальный окружающий нас мир состоит из дисперсных систем.

Признаками дисперсных (коллоидных) систем являются гетерогенность и дисперсность. Гетерогенность, или многофазность, указывает на наличие межфазной поверхности, поверхностного слоя – основного объекта изучения коллоидной химии.

Коллоидная система вследствие своей гетерогенности предполагает наличие как минимум двух фаз. Сплошная среда, в которой равномерно распределено другое вещество, называется дисперсионной средой, а само раздробленное вещество (одно или несколько) – дисперсной фазой.

Дисперсность  $D$  (раздробленность) определяется размерами тела по трем его измерениям и характеризуется величиной, обратной размеру  $D = 1/r$ . Кроме дисперсности в коллоидной химии применяется еще одна характеристика раздробленности – удельная поверхность  $S_{уд}$ , которая равна отношению площади поверхности  $S$  тела к его объему  $V$  или массе  $m$ :

$$S_{уд} = \frac{S}{V}; S_{уд} = \frac{S}{m}.$$

Легко видеть, что с уменьшением размера частиц растет дисперсность и удельная поверхность.

## 6.2 Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируют по нескольким признакам, таким как дисперсность, агрегатное состояние и межфазное взаимодействие.

По степени дисперсности гетерогенные системы можно классифицировать следующим образом (таблица 6.1).

Современная коллоидная химия изучает не только коллоидные, но и грубодисперсные системы, а истинные растворы являются объектом изучения физической химии.

Кроме классификации по размерам дисперсные системы классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Данные по этому типу классификации сведены в таблицу 6.2.

Таблица 6.1 — Классификация дисперсных систем по размерам

Вид систем	Размер частиц или пор, см	Удельная поверхность сферических частиц, см
Грубодисперсные (суспензии, взвеси, эмульсии, пены)	$>10^{-3}$	$<3 \cdot 10^3$
Микрогетерогенные (тонкие взвеси, дымы, аэрозоли, пористые тела)	$10^{-3} - 10^{-5}$	$3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^5$
Ультрамикрогетерогенные (собственно коллоиды)	$10^{-5} - 10^{-7}$	$3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$
Истинные растворы (поверхность раздела отсутствует)	$<10^{-7}$	—

Таблица 6.2 — Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Обозначение	Тип системы	Пример
Газообразная	Газообразная	г/г	Системы с флуктуацией плотности	Атмосфера Земли
	Жидкая	ж/г	Аэрозоли (туманы)	Туман, кучевые облака, тучи, смог
	Твердая	т/г	Аэрозоли (дымы, пыль)	Табачный дым, угольная и космическая пыль
Жидкая	Газообразная	г/ж	Газовые эмульсии, пены	Флотационные, пены, газированные напитки
	Жидкая	ж/ж	Эмульсии	Молоко, кремы, природная нефть
	Твердая	т/ж	Суспензии, Золи	Взвеси в природных водах, золи металлов, «строительный

				раствор», пасты, пудры
Твердая	Газообразная	г/т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Пемза, силикагель, активированные угли, газобетон, пеногипс, пенополимеры
	Жидкая	ж/т	Пористые и капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты, некоторые минералы (опал, жемчуг, бирюза), студни
	Твердая	т/т	Твердые коллоиды	Сплавы, минералы, ситаллы, бетон, композиционные материалы

По характеру подвижности дисперсной фазы дисперсные системы делятся на свобододисперсные с подвижными частицами (золи, суспензии, эмульсии, газовые эмульсии) и связнодисперсные с неподвижными частицами дисперсионной среды (твердые коллоиды, студни, гели, высокократные пены, пористые тела).

Между веществами дисперсионной фазы и дисперсионной среды на границе раздела фаз возникают межмолекулярные взаимодействия, но степень этих взаимодействий может быть различной.

В зависимости от этого коллоидные системы могут быть лиофильными, где велико взаимодействие между дисперсионной фазой и дисперсионной средой (лиофильный – любящий среду) и лиофобными, где это взаимодействие слабое (лиофобный – боящийся среды). К лиофильным коллоидам относятся растворы белков, поверхностно-активных веществ, растворы ВМС в «подходящем» растворителе. К лиофобным коллоидам относятся золи, пены, суспензии, растворы ВМС в плохом растворителе. Леофильные системы термодинамически устойчивы, лиофобные – нет.

## **7 ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ**

Многие процессы – испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, диффузия, гетерогенный катализ, химические реакции в гетерогенных системах протекают на границе раздела фаз. В этих процессах вещество либо переходит в поверхностный слой, либо поглощается им, либо вытесняется из него в объем. С поверхностными свойствами связаны также процессы смачивания, трения, смазочного действия и адгезии.

## 7.1 Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Состояния вещества в поверхностном слое и в глубине отличаются друг от друга. Возьмем для примера поверхность раздела жидкость – газ. Внутри жидкости равнодействующая всех сил, приложенных к одной молекуле, равна нулю (рисунок 7.1, молекула Б). Перемещаясь внутри жидкости молекула не совершает работы. На поверхности раздела молекулы испытывают сильное притяжение со стороны жидкой фазы и почти никакого притяжения со стороны газа. Равнодействующая сил направлена в сторону жидкости и стремится втянуть молекулу А внутрь жидкой фазы (см. рисунок 7.1). Этот процесс обусловлен известным термодинамическим стремлением свободной энергии к уменьшению. Наиболее ярким проявлением этого процесса может служить шарообразная форма свободной капли жидкости; известно, что шар из всех геометрических фигур данного объема обладает минимальной поверхностью.

Вклад поверхности раздела в общие свойства фазы зависит от того, какая доля от общего количества вещества фазы находится в ее поверхностном слое. Проведя соответствующие расчеты, можно убедиться, что для шарообразной частицы радиусом 1 мм эта доля не превышает 0,0003 % и, следовательно, ничтожно мала. Но если радиус частицы 0,1 мкм, эта доля составляет уже 3 %. Таким образом, существенный вклад поверхностного слоя в происходящие процессы можно ожидать в двух основных случаях: если рассматриваются явления, вообще присущие только поверхностному слою, либо, если фаза образована частицами чрезвычайно малого размера. Роль поверхностных явлений возрастает по мере дробления (диспергирования) вещества.

Если молекулы из поверхности раздела самопроизвольно стремятся

внутрь, то обратный процесс – перемещение молекул из объема на поверхность – потребует затраты энергии. Увеличение поверхности жидкости требует затраты энергии  $F$ , равной работе  $\sigma_1$ , необходимой для перемещения одной молекулы из объема на поверхность, умноженной на число перемещенных молекул  $n$ :

$$F = n\sigma_1. \quad (7.1)$$

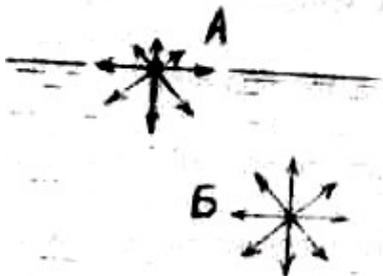
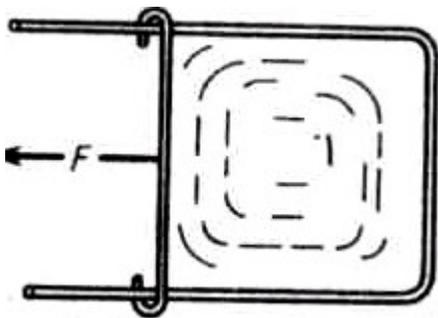


Рисунок 7.1 — Силы, действующие на молекулы жидкости

Если работа проводится в равновесных изотермических условиях, то величина  $F$ , входящая в это уравнение, называется *свободной поверхностной*



энергией, или поверхностной энергией, которая, отнесенная к единице поверхности, называется *поверхностным натяжением*:

$$\sigma = F/S, \quad (7.2)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, Дж/м<sup>2</sup>;  $F$  – поверхностная энергия;  $S$  – площадь поверхности.

Поверхностное натяжение для различных жидкостей неодинаково и особенно велико у воды.

Рисунок 7.2 – Схема, иллюстрирующая существование у жидкости поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение жидкости  $\sigma$  – это сила, приложенная по касательной к плоскости поверхности (приходящаяся на единицу длины), которая препятствует увеличению поверхности. Для иллюстрации этого определения на рисунке 7.2 изображен идеализированный эксперимент, в котором подвижная проволока под действием силы  $F$  растягивает жидкую пленку подобно тому, как это происходит с мыльной пленкой на проволочной рамке.

Поверхностное натяжение можно вычислить по уравнению

$$\sigma = F/2l, \quad (7.3)$$

где  $l$  – длина проволоки; множитель 2 учитывает наличие у жидкой пленки двух поверхностей – передней и задней.

Существует несколько методов определения поверхностного натяжения.

**Метод счета капель – сталагмометрия.** Метод основан на счете и взвешивании капель.

Поверхностное натяжение вычисляют, зная массу капли жидкости в момент отрыва ее от капилляра, по уравнению

$$\sigma = mg/(2\pi r), \quad (7.4)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $g$  – ускорение свободного падения;  $r$  – радиус капилляра.

Массу одной капли находят по уравнению

$$m = V\rho/n, \quad (7.5)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;  $n$  – число капель в объеме  $V$  жидкости, вытекающей из капилляра. Отсюда

$$\sigma = V \rho g / (2\pi r n). \quad (7.6)$$

Если две жидкости, занимающие одинаковые объемы, поочередно пропускают через один и тот же капилляр, то

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1 n_1}{\rho_2 n_2}, \quad (7.7)$$

откуда находим

$$\sigma_1 = \sigma_2 \left( \rho_1 n_1 / (\rho_2 n_2) \right). \quad (7.8)$$

Для определения поверхностного натяжения через установленный вертикально капилляр пропускают определенный объем исследуемой жидкости и считают капли, отрывающиеся от капилляра. Затем пропускают через капилляр такой же объем жидкости с известным поверхностным натяжением, обычно воду. Зная число капель  $n_1$  и  $n_2$  в объеме  $V$  для двух жидкостей и их плотность, вычисляют поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

**Метод наибольшего давления образования пузырьков.** Поверхностное натяжение жидкости определяют измерением наибольшего давления газовых пузырьков, образующихся в жидкости. Для этого капилляр трубки 4 (рисунок 7.3) погружают вертикально в жидкость так, чтобы ее торец только касался поверхности жидкости. Если давление в трубке 4 больше, чем давление над поверхностью жидкости, то на конце капилляра образуется пузырек газа, который по мере уменьшения давления над поверхностью жидкости будет расти до некоторого предела. Избыточное давление прямо пропорционально радиусу капилляра:

$$p = A\sigma / r. \quad (7.9)$$

Обычно для определения поверхностного натяжения пользуются стандартной жидкостью, поверхностное натяжение которой при заданной температуре известно, в качестве стандартной используют дистиллированную воду.

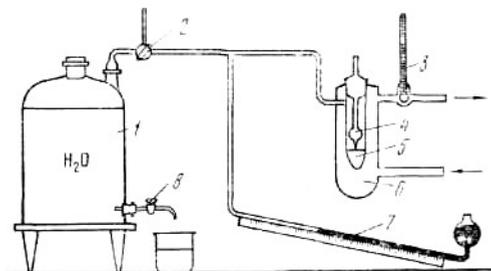


Рисунок 7.3 – Схема установки для измерения поверхностного натяжения жидкости

Для двух жидкостей с различными поверхностными натяжениями  $\sigma$  и  $\sigma_0$  при использовании одного и того же капилляра справедливо соотношение

$$\sigma/\sigma_0 = P/P_0. \quad (7.10)$$

Тогда поверхностное натяжение исследуемой жидкости будет  $\sigma = \sigma_0 P/P_0$ .

Давление можно заменить разностью высот жидкости в манометрической трубке ( $h$  миллиметров водяного столба)

$$\sigma = (\sigma_0/h_0)h. \quad (7.11)$$

Отношение  $\sigma_0/h_0$  есть величина постоянная – константа капилляра  $K$ :

$$\sigma_0/h_0 = K, \quad (7.12)$$

откуда

$$\sigma = Kh. \quad (7.13)$$

Рекомендуется работать с капиллярами, для которых  $K = 0,3 \dots 0,5$ .

## 7.2 Адгезия, смачивание и растекание жидкости

В гетерогенных системах различают два типа межмолекулярного взаимодействия: внутрифазное и межфазное. Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией*. Именно она определяет возможность веществ существовать в конденсированном состоянии.

Понятия адгезии и смачивания относятся к межфазным взаимодействиям. *Адгезия* – взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы. Адгезия (прилипание) обеспечивается благодаря физическим или химическим межмолекулярным силам. Смачивание и растекание – это адгезионные взаимодействия между жидким и твердым телом.

Рассмотрим поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей. Чем меньше поверхностное натяжение на границе двух жидкостей ( $\sigma_{ab}$ ), тем выше взаимная растворимость жидкостей и при критической температуре полного смешения обеих жидкостей (например, для системы вода – фенол при 339 К) ( $\sigma_{ab}$ ) = 0.

По правилу Антонова межфазное поверхностное натяжение двух жидкостей, находящихся во взаимном равновесии, связано с поверхностным натяжением каждой из них соотношением

$$(\sigma_{ab}) = \sigma_a - \sigma_b, \quad (7.14)$$

где ( $\sigma_{ab}$ ) – поверхностное натяжение на поверхности раздела двух жидкостей;  $\sigma_a$  и  $\sigma_b$  – соответственно поверхностные натяжения жидкостей  $a$  и  $b$  на поверхности раздела жидкость/пар.

На границе раздела трех фаз наблюдаются более сложные соотношения между межфазными поверхностными натяжениями. Если на твердую поверхность 3 (рисунок 7.4) нанесена капля воды 1 и обе поверхности граничат с газом 2, то капля образует с твердой поверхностью краевой угол смачивания  $\theta$  (измеряемый в водной фазе).

По уравнению Лапласа величина  $\cos \theta$  при равновесии связана с межфазными поверхностными натяжениями следующим соотношением:

$$\cos \theta = (\sigma_{3,2} - \sigma_{3,1}) / \sigma_{1,2}, \quad (7.15)$$

где индексы указывают границы раздела фаз.

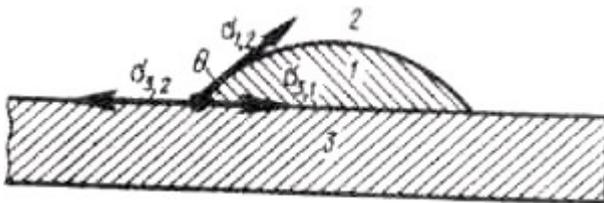


Рисунок 7.4 – Смачивание на границе раздела трех фаз (по Ребиндеру):  
1 – вода; 2 – среда; 3 – твердая поверхность

В зависимости от значений равновесного краевого угла различают три основных вида смачивания:

**1)** несмачивание (плохое смачивание) – краевой угол тупой:  $180^\circ > \theta > 90^\circ$ . Пример: вода на парафине или тефлоне;

**2)** смачивание (ограниченное смачивание) – краевой угол острый:

$90^\circ > \theta > 0^\circ$ . Например, вода на металле, покрытом оксидной пленкой;

**3)** полное смачивание. Равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку, например, ртуть на поверхности свинца, очищенной от оксидной пленки.

Рассмотрим смачивание при контакте воды с тщательно обезжиренным стеклом. Если стеклянную пластину погрузить в воду, а затем снова вытащить на воздух, на стекле остается тонкий слой воды. Это означает, что силы притяжения жидкости к твердому телу преобладают над взаимным притяжением молекул жидкости. Напротив, при отсутствии смачивания (например, при контакте ртути со стеклом) после аналогичного опыта на твердой поверхности не остается следов жидкости.

Связь между молекулярным взаимодействием жидкости и твердого тела и видом смачивания выявляется особенно отчетливо при избирательном смачивании, когда с твердым телом одновременно контактируют две жидкости, различные по своей молекулярной природе (полярная и неполярная).

По виду избирательного смачивания все твердые тела подразделяют на три основные группы:

1) гидрофильные (или олеофобные) материалы, которые лучше смачиваются водой: кальцит, кварц, большинство силикатов и окисленных минералов, галогениды щелочных металлов;

2) гидрофобные (олеофильные) материалы, которые лучше смачиваются неполярной жидкостью (мылом): графит, уголь, сера;

3) абсолютно гидрофобные тела; в эту группу входят парафин, тефлон, битумы.

Помимо краевого угла смачивания, другой мерой гидрофильности поверхности является теплота смачивания, так как гидрофильные поверхности смачиваются водой с положительным тепловым эффектом. По П. А. Ребиндеру, гидрофильность поверхности следует характеризовать по отношению теплот ее смачивания водой  $q_1$  и бензолом  $q_2$ . Для гидрофильной поверхности

$$q_1 / q_2 > 1 \quad (\text{для агара } 35),$$

для гидрофобной поверхности

$$q_1 / q_2 < 1 \quad (\text{для угля } 0,34).$$

### 7.3 Капиллярное давление

В различных процессах, связанных со смачиванием, важную роль играет капиллярное давление, которое возникает из-за искривления поверхности жидкости. Для выпуклой поверхности капиллярное давление положительно, для вогнутой оно отрицательно.

Если поверхность раздела жидкости выпуклая (рисунок 7.5), то молекулы из поверхности жидкости (например, молекулы А) втягиваются внутрь жидкости меньшим числом молекул, т. е. слабее, чем из плоской поверхности ( $SAS'$ ), а из вогнутой поверхности ( $CAC'$ ) – большим числом молекул жидкости, т. е. сильнее, чем из плоской поверхности. Поэтому между искривленной и плоской поверхностью раздела существует разность молекулярных давлений, которая называется капиллярным давлением  $p$ .

Искривление поверхности характеризуют радиусом кривизны  $r$ , направленным внутрь жидкости при выпуклой поверхности (в этом случае  $r$  считается положительным) и наружу при вогнутой поверхности ( $r$  отрицателен). Для плоской поверхности  $r = \infty$ . По уравнению Лапласа

$$p = 2\sigma/r, \quad (7.16)$$

откуда видно, что для плоской поверхности  $p = 0$ , для выпуклой поверхности  $p > 0$  и для вогнутой поверхности  $p < 0$ ; эти давления  $p$  суммируются с внешним давлением, оказываемым на жидкость.

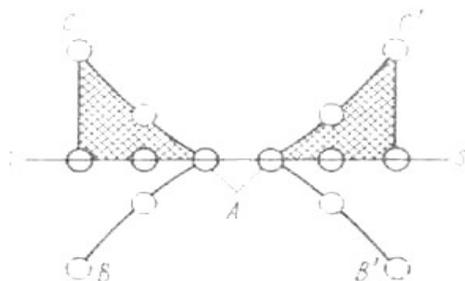


Рисунок 7.5 – Выпуклая ( $BAB'$ ), плоская ( $SAS'$ ) и вогнутая ( $CAC'$ ) поверхности жидкости

При опускании тонкого стеклянного капилляра в воду (рисунок 7.6, а) краевой угол смачивания близок к нулю и поэтому мениск вогнутый.

Давление  $p$  при этом ниже, чем давление при плоской поверхности. В результате мениск поднимается на высоту  $h$ , при которой вес поднятого столба жидкости уравнивает разность давлений между обеими поверхностями. При погружении капилляра в несмачиваемую жидкость (рисунок 7.6, б) напротив, происходит опускание уровня жидкости в капилляре.

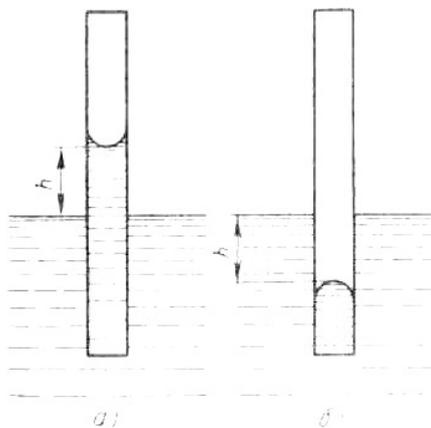


Рисунок 7.6 – Капиллярное поднятие (а) и опускание (б) жидкости

Из рисунка также следует, что на выпуклой поверхности молекулы легче могут перейти в пар, чем на плоской или на вогнутой поверхностях. Давление пара жидкости на выпуклой поверхности больше, а на вогнутой поверхности – меньше, чем нормальное давление пара на плоской поверхности жидкости. Эта закономерность выражается уравнением Томсона

$$\Delta p/p = 2M/(RT\rho r), \quad (7.17)$$

где  $\Delta p/p$  – относительное изменение давления насыщенного пара по сравнению с нормальным;  $M$  – молекулярная масса;  $\rho$  – плотность жидкости;  $r$  – радиус капилляра или капли жидкости.

Из уравнения (7.17) следует, например, что для капель воды с  $r = 10^{-8}$  м упругость пара на 10 % выше, чем для воды с плоской поверхностью; поэтому если в замкнутой системе содержатся одновременно крупные и мелкие капли, последние перегоняются к крупным каплям. Уравнение (7.14) объясняет также более высокую растворимость мелких твердых частиц по сравнению с крупными и ряд других явлений.

## 7.4 Экспериментальная работа

### **Работа 11. Определение поверхностного натяжения жидкости**

*Последовательность выполнения работы.* Налить в сосуд 5 (см. рисунок 7.3) стандартное вещество так, чтобы капилляр трубки 4 касался поверхности жидкости. Налить немного больше требуемого количества жидкости и избыток ее отобрать капилляром. Если поверхностное натяжение жидкости измеряется при более высокой температуре, чем температура окружающей

среды, то уровень жидкости следует установить после термостатирования. Сосуд 6 для термостатирования следует соединить с ультратермостатом и установить контактным термометром заданную температуру в ультратермостате. Температуру жидкости измерять термометром 3. Поместить трубку 4 в сосуд 5. При этом кран 2 должен быть открыт на атмосферу. Записать показание тягомера (или манометрической трубки) 7. Повернуть кран 2 в такое положение, чтобы сосуды 1 и 5 были соединены. Открыть кран 8 так, чтобы из сосуда 1 по каплям вытекала вода со скоростью не более одной капли в 3–4 с. При этом будет создаваться разрежение в сосуде 1 и в пространстве над жидкостью в сосуде 5. Давление внутри капилляра останется постоянным и равным атмосферному. Записать максимальное показание тягомера. При увеличении разрежения над жидкостью показание тягомера растет, так как давление над правым открытым коленом сообщающегося сосуда остается постоянным. При достижении определенного разрежения пузырьки воздуха отрываются от капилляра. Измерения производят не менее трех раз.

*Перед измерением установку обязательно проверить на герметичность.* Для этого в приборе создают разрежение и закрывают кран 8. Если установка герметична, то разность уровней манометрической жидкости не должна изменяться.

Стандартную жидкость заменяют на исследуемую. Замену произвести пипеткой. Сполоснуть сосуд 5 исследуемой жидкостью, удалить ее и вновь заполнить сосуд. Произвести измерения по тягомеру и рассчитать поверхностное натяжение по уравнению (7.13) и погрешность определения поверхностного натяжения (предварительно рассчитать константу капилляра по уравнению (7.12), значение поверхностного натяжения воды  $\sigma_0$  найти в справочнике).

*Примечание* – Стандартную жидкость (если в качестве нее не используется вода) желательно подбирать так, чтобы ее поверхностное натяжение было возможно более близким к поверхностному натяжению исследуемой жидкости.

### Составление отчета

- 1 Указать цель работы.
- 2 Привести схему прибора и кратко описать теоретическую основу метода и ход работы.
- 3 Полученные данные свести в таблицу 7.1.

Таблица 7.1 – Определение поверхностного натяжения индивидуальных жидкостей

Вещество	Температура опыта, ...°С		Константа капилляра $K = \dots$			
	Разность уровней манометра $h$ , мм		среднее		$\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup>	
	1	2	3	опытное	табличное	
Вода						
Спирт						
Бензол						
Глицерин						

## Контрольные вопросы

- 1 Что изучает коллоидная химия и каковы признаки ее объектов?
- 2 По каким признакам классифицируют объекты коллоидной химии? Приведите примеры дисперсных систем.
- 3 Какие поверхностные явления изучает коллоидная химия?
- 4 Что является мерой гетерогенности и степени раздробленности дисперсных систем?
- 5 Какими параметрами характеризуют степень раздробленности и какова связь между ними?
- 6 Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах оно измеряется?
- 7 Как зависит поверхностное натяжение от природы вещества, образующего поверхность (межмолекулярного взаимодействия)?
- 8 Какие методы используются для определения поверхностного натяжения жидкостей и твердых тел?
- 9 На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом капиллярного поднятия?
- 10 На чем основано измерение поверхностного натяжения жидкостей методом наибольшего давления пузырька воздуха? Положительным или отрицательным будет избыточное давление в жидкости на границе с воздушным пузырьком?
- 11 Как и почему зависит поверхностное натяжение тел от температуры?

## 8 АДСОРБЦИЯ

Изменение концентрации веществ в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объемной фазе, отнесенное к единице поверхности, называется адсорбцией и обозначается греческой буквой  $\Gamma$  (гамма). Адсорбция зависит от природы вещества, температуры и концентрации вещества в объеме.

В общем случае адсорбция может идти не только благодаря стремлению запаса свободной энергии к уменьшению. Она может быть результатом химического взаимодействия компонента с поверхностью вещества, и тогда поверхностная энергия может даже возрасти на фоне уменьшения энергии всей системы. Адсорбция, сопровождающаяся химическими реакциями, называется *хемосорбцией*. Разновидностью хемосорбции можно считать ионообменную адсорбцию.

Несмотря на то, что адсорбция происходит на границе раздела фаз, принято более плотную фазу (вещество, на котором идет адсорбция) называть *адсорбентом* (последний может быть жидким или твердым). Вещество, которое перераспределяется и поэтому находится в жидкой или газообразной фазе, называется адсорбатом или адсорбтивом.

Адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента. Обратный переход вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называется десорбцией.

В зависимости от агрегатных состояний адсорбата и адсорбента различают следующие виды адсорбции: адсорбцию газа на твердых адсорбентах, адсорбцию растворенных веществ на границе твердое тело – жидкость и жидкость – жидкость, а также адсорбцию на границе жидкий раствор – газ из газа или жидкости.

Свободная поверхностная энергия  $F$  равна произведению поверхности  $S$  на поверхностное натяжение  $\sigma$ :

$$F = S\sigma. \quad (8.1)$$

Поэтому свободная поверхностная энергия может быть уменьшена не только за счет уменьшения поверхности  $S$ , но и за счет понижения поверхностного натяжения  $\sigma$ ; соответственно  $F$  может быть увеличена за счет увеличения  $\sigma$ , что достигается в растворах изменением их состава.

Если в растворе содержится вещество, перенос которого в поверхностный слой требует меньше энергии, чем перенос в поверхностный слой молекул растворителя, то будет происходить накопление этого вещества в поверхностном слое. Иначе говоря, будет происходить адсорбция и растворенного вещества в поверхностном слое станет больше, чем в слое такой же толщины в объеме раствора.

Если в растворе содержится вещество, перенос которого в поверхностный слой требует больше энергии, чем перенос молекул растворителя, то будет происходить уменьшение этого вещества в поверхностном слое и растворенного вещества в поверхностном слое станет меньше, чем в слое такой же толщины в объеме раствора.

Количественное соотношение между адсорбцией  $\Gamma$  растворенного вещества (в кмоль на  $1 \text{ м}^2$  поверхности) и изменением поверхностного натяжения с концентрацией раствора определяется уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - C/(RT) \cdot d\sigma/dC. \quad (8.2)$$

Из уравнения Гиббса следует, что направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объем жидкой фазы – определяется знаком производной  $d\sigma/dC$ . Значение  $d\sigma/dC < 0$  соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ( $\Gamma > 0$ ), а  $d\sigma/dC < 0$  – уменьшению вещества в поверхностном слое ( $\Gamma < 0$ ). Величину  $d\sigma/dC$  называют поверхностной активностью.

На рисунке 8.1 представлены три возможных случая изменения поверхностного натяжения с ростом концентрации. Все три графика начинаются в одной точке, которая соответствует поверхностному натяжению чистого растворителя (в данном случае воды). Вещества типа 1 снижают поверхностное натяжение растворителя. Вещества типа 2 не влияют на поверхностное натяжение, а вещества типа 3 его слегка повышают.

Вещества, добавление которых к растворителю снижает поверхностное натяжение, принято называть поверхностно-активными веществами; соединения типа 2 и 3 называют поверхностно-неактивными. Адсорбция поверхностно-активных веществ положительна.

К поверхностно-неактивным веществам относятся неорганические электролиты – кислоты, щелочи и соли. Поверхностно-активные вещества представлены некоторыми органическими соединениями, содержащими полярные группы, – спиртами, жирными кислотами, аминами, мылами, детергентами.

При очень малых концентрациях, когда значение  $C$  приближается к  $\Delta C$ , уравнение Гиббса при замене  $d\sigma/dC$  на  $\Delta\sigma/\Delta C$  переходит в уравнение

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = p = RT\Gamma. \quad (8.3)$$

В этом уравнении  $p$  аналогично давлению в поверхностном слое, а  $\Gamma = l/S$ , где  $S$  – площадь, занимаемая адсорбированным веществом в поверхностном слое; тогда

$$pS = RT. \quad (8.4)$$

Это уравнение является двухмерным аналогом уравнения состояния идеальных газов. Поэтому можно предположить, что при очень малых концентрациях молекулы адсорбированного вещества находятся в поверхностном слое в псевдогазовом состоянии.

А. Фрумкин (1925) были введены поправки, учитывающие собственную площадь адсорбированных молекул  $S_0$  и силы взаимного притяжения между ними  $a$ . Полученное уравнение Фрумкина

$$\Delta\sigma = RT/(S - S_0) + a/S^2 \quad (8.5)$$

является двухмерным аналогом уравнения Ван-дер-Ваальса. С его помощью удастся определить зависимость поверхностного натяжения растворов от

Рисунок 8.1 — Зависимость поверхностного натяжения от концентрации водных растворов

концентрации растворов в широком интервале концентраций. По аналогии с уравнением Ван-дер-Ваальса уравнение Фрумкина называется уравнением состояния адсорбционного слоя.

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе установил правило: *в любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на  $\text{CH}_2$ -группу увеличивает поверхностную активность в 3–3,5 раза.*

Это означает, что для каждого последующего гомолога концентрация, вызывающая одинаковое понижение поверхностного натяжения, уменьшается примерно втрое. И. Ленгмюр определил, что правило Траубе справедливо лишь при свободном расположении адсорбированных молекул в поверхностном слое параллельно поверхности.

Исследование водных растворов жирных кислот показало, что для них зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается эмпирическим уравнением Шишковского:

$$\Delta\sigma = b \ln(C/K + 1), \quad (8.6)$$

где  $b$  и  $K$  – эмпирические постоянные. При этом значение  $b$  одинаково для всего гомологического ряда, а  $K$  увеличивается в 3–3,5 раза для каждого последующего члена ряда в соответствии с правилом Траубе.

*Ориентация молекул в поверхностном слое.* Ранее было показано, что когда концентрация раствора мала, адсорбция тоже невелика, и состояние системы описывается уравнением  $pS = RT$ .

Применимость этого уравнения (которое является аналогом уравнения, описывающего состояние идеального газа) свидетельствует о псевдогазовом состоянии адсорбированных веществ. Увеличение концентрации раствора приводит к увеличению адсорбции. В этом случае (как и при переходе от идеальных газов к реальным) необходимо учитывать собственную площадь и силы взаимодействия адсорбированных молекул. При дальнейшем увеличении адсорбции поверхностного вещества  $\Gamma$  достигает своего максимального значения  $\Gamma_{\max}$ , при котором площадь  $S = l\Gamma_{\max}$ , занимаемая молекулой в адсорбционном слое, также приобретает свое предельное значение.

При высоких концентрациях  $b = RT\Gamma_{\max}$ . Это значит, что независимо от длины цепи в гомологическом ряду каждая молекула занимает одну и ту же площадь в поверхностном слое. Так, для различных жирных кислот эта величина равна 2,1 нм<sup>2</sup>. Если эта молекула «лежит» на поверхности, то из-за различия в длине углеводородного радикала они должны занимать различную площадь.

Молекулы многих поверхностно-активных веществ обладают дифильным строением. Поэтому расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии погружения полярных

групп в воду, а углеводородных цепей – в воздух или в неполярную фазу. Было подсчитано, что вероятность погружения гидроксидной группы в воду уже для молекулы метилового спирта в сотни тысяч раз больше вероятности обратной ориентации.

При малой концентрации адсорбированных молекул в поверхностном слое тепловое движение нарушает их ориентацию и молекулы в основном расположены в поверхностном слое горизонтально – псевдогазовые пленки. При повышении концентрации усиливается взаимодействие углеводородных цепей между собой, что благоприятствует вертикальной ориентации молекул, и при насыщении адсорбционного слоя  $\Gamma_{\max}$  создается возможность образования «молекулярного частокола» из вертикально расположенных молекул (рисунок 8.2).

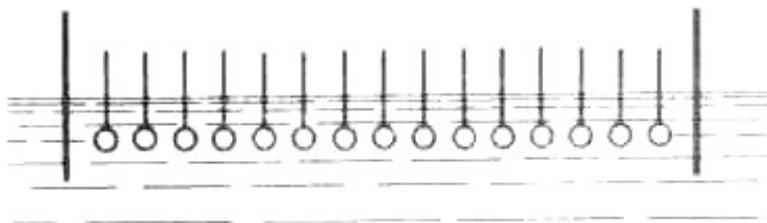


Рисунок 8.2 – Предельная ориентация молекулы в адсорбционном слое

В этом состоянии площадь  $S_o = l/\Gamma_{\max}$ , занимаемая молекулой, определяется лишь площадью полярной группы, постоянной для всех членов гомологического ряда, что и объясняет постоянство константы  $b$  в уравнении Шишковского. Длина углеводородных цепей и энергия их взаимодействия изменяются при каждом удлинении цепи на группу  $\text{CH}_2$ . Это объясняет изменение второй константы  $K$  в уравнении Шишковского.

## 8.1 Экспериментальная работа

### **Работа 12. Адсорбция уксусной кислоты активированным углем**

Зависимость величины адсорбции от концентрации адсорбента ( $T = \text{const}$ ) выражается уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (8.7)$$

где  $\Gamma$  – величина адсорбции;  $\Gamma_{\max}$  – максимальная величина адсорбции, обусловленная поверхностью адсорбента;  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $c$  – равновесная концентрация адсорбента.

Выразив уравнение Лэнгмюра в виде

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} + \frac{1}{\Gamma_{\max} Kc}, \quad (8.8)$$

получают линейную зависимость  $1/\Gamma$  от  $1/c$ .

Величину адсорбции  $\Gamma$  рассчитывают как разность между числом молей уксусной кислоты в объеме колбы до адсорбции ( $n_0$ ) и после адсорбции ( $n$ ):

$$\Gamma = n_0 - n. \quad (8.9)$$

Концентрацию уксусной кислоты в растворе рассчитывают по закону эквивалентов

$$c_{\text{ЭК(к)}} V_{\text{к}} = c_{\text{ЭК(щ)}} V_{\text{щ}}, \quad (8.10)$$

где  $c_{\text{ЭК(к)}}$  и  $c_{\text{ЭК(щ)}}$  – эквивалентные концентрации растворов кислоты и щелочи, моль/л;  $V_{\text{к}}$  и  $V_{\text{щ}}$  – объем растворов кислоты и щелочи, мл.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывают по уравнению Лэнгмюра.

*Порядок выполнения работы.* На теххимических весах возьмите три навески по 1,0 г активированного угля и внесите их в чистые сухие колбы. Мерным цилиндром влейте в колбы (колбы пронумеруйте) по 50 мл раствора уксусной кислоты различной концентрации: в первую колбу раствор 1, во вторую – раствор 2, в третью – раствор – 3. Для ускорения процесса адсорбции периодически взбалтывайте содержимое колб.

Для определения исходной концентрации раствора уксусной кислоты в коническую колбу отберите пипеткой 10 мл раствора 1, добавьте 1–2 капли фенолфталеина и оттитруйте. Для этого бюретку заполните 0,1 н. раствором NaOH до нулевого деления и приливайте из нее по каплям раствор щелочи в кислоту до тех пор, пока от одной капли избытка раствора щелочи анализируемый раствор не окрасится в розовый цвет, не исчезающий при перемешивании.

Повторите титрование. Результаты двух титрований не должны отличаться друг от друга более чем на 0,1 мл.

Аналогично проанализируйте исходные растворы 2 и 3. Результаты титрований ( $V_0$ ) внесите в таблицу 8.1.

Через 20–25 мин после начала адсорбции отфильтруйте растворы через бумажный фильтр в конические колбы и определите в фильтрах равновес-

ные концентрации уксусной кислоты так же, как были определены исходные концентрации.

Результаты титрования ( $V$ ) внесите в таблицу 8.1.

Таблица 8.1 – Результаты титрования и расчетов величины адсорбции

Номер опыта	Объем раствора NaOH, мл		Концентрация раствора $\text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л		Число молей $\text{CH}_3\text{-COOH}$ в 50 мл раствора		$\Gamma$	$1/c$	$1/\Gamma$
	$V_0$	$V$	$c_0$	$c$	$n_0$	$n$			
1									
2									
3									

По результатам опыта рассчитайте: молярную концентрацию растворов уксусной кислоты до адсорбции  $c_0$  и после адсорбции  $c$ , моль/л; число молей уксусной кислоты в объеме колбы до адсорбции  $n_0$  и после адсорбции  $n$ ; величину адсорбции  $\Gamma$ , моль/г; значение  $1/c$ , моль<sup>-1</sup>·л; значение  $1/\Gamma$ , моль<sup>-1</sup>·г.

#### Составление отчета

- 1 Результаты расчетов сведите в таблицу 8.1.
- 2 Постройте графики зависимости адсорбции от концентрации  $\text{CH}_3\text{-COOH}$  в растворе в координатах :1)  $\Gamma - c$ ; 2)  $1/\Gamma - 1/c$ .
- 3 Из второго графика определите  $1/\Gamma_{\text{max}}$  и рассчитайте максимальное значение адсорбции ( $\Gamma_{\text{max}}$ ).
- 4 Рассчитайте константу адсорбционного равновесия  $K$ . Сделайте выводы.

#### Контрольные вопросы

- 1 Какие вещества называются поверхностно-активными?
- 2 Что называют адгезией и смачиванием? Какие параметры используют для их количественной характеристики?
- 3 Покажите взаимосвязь между адгезией и способностью жидкости смачивать твердую поверхность. В чем состоит различие между явлениями адгезии и смачивания?
- 4 Как влияет природа твердого тела и жидкости (межмолекулярное взаимодействие в них) на смачивание и адгезию?
- 5 Дайте характеристику и приведите примеры гидрофильных и гидрофобных поверхностей. Как можно повлиять на смачивание поверхности?
- 6 Чем обусловлено улучшение смачивания водой гидрофобных поверхностей при введении в ПАВ?
- 7 Как влияет кривизна поверхности и природа жидкости на ее внутреннее давление? Каковы причины поднятия (опускания) жидкостей в капиллярах?
- 8 Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?

## 9 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы можно получить двумя способами: либо дробить крупные тела на мелкие частицы, либо создавать условия, в которых атомы и молекулы соединяются под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения в агрегаты размером от 1 до 100 мкм. Первый метод называется диспергационным, второй – конденсационным.

Однако только механического измельчения или физической конденсации недостаточно для получения агрегативно-устойчивой дисперсной системы. Для стабилизации дисперсных систем в них добавляют вещество – стабилизатор, который создает адсорбционный слой вокруг частиц. Такими стабилизаторами могут быть ионы и молекулы – продукты взаимодействия вещества дисперсной фазы с окружающей средой или специальные добавки, например, ПАВ, высокомолекулярные соединения.

Практически любое вещество можно получить в коллоидном состоянии, если подобрать соответствующую среду, стабилизатор и физико-химические условия.

*Методы диспергирования.* Для того чтобы измельчить твердые или жидкие вещества, нужно затратить работу, направленную на преодоление межмолекулярных (когезионных) сил сцепления и на увеличение поверхности измельченного материала. Для этой цели можно применять: механическое дробление тел до заданной величины дисперсности; диспергирование ультразвуковыми колебаниями; электрическое диспергирование под действием переменного и постоянного тока.

Энергетические затраты на измельчение материалов очень велики. Например, в производстве цемента по сухому способу стоимость расхода энергии на дробление и помол сырья, угля и цементного клинкера составляет примерно 75 % всех производственных затрат.

Процесс диспергирования имеет большое практическое значение во многих производствах и технологических процессах: получение высокодисперсных порошков, служащих активными наполнителями для полимеров и пигментами для красок, изготовление суспензии графита для смазок, измельчение руд полезных ископаемых, производство муки и других пищевых продуктов и т. д.

Поэтому механизм диспергирования твердых тел изучался достаточно подробно. А.Ф. Иоффе и его сотрудники установили, что при деформации твердого тела на его поверхности образуются микротрещины, которые и служат главной причиной резкого снижения прочности твердых тел по сравнению с теоретически возможной прочностью, рассчитанной на основании данных о структуре. Микротрещины образуются в слабых местах кристаллической решетки: в местах дефектов кристаллической структуры, на границах зерен. После снятия нагрузки, если не произошло разрушения

структуры, образовавшиеся микротрещины, согласно П.А. Ребиндеру, «залечиваются», то есть смыкаются и исчезают. Если нагрузка превышает предел прочности, то материал разрушается.

Школой академика П.А. Ребиндера было установлено, что развитие микротрещин под действием внешних деформирующих нагрузок может происходить значительно легче при адсорбции различных веществ из среды, в которой ведется диспергирование. Адсорбироваться в этих условиях могут как ионы электролита, так и ПАВ, которые образуют на адсорбированной их поверхности двумерный газ, и под действием этого давления они проникают в микротрещины, расширяя их и экранируя силы сцепления между противоположными поверхностями щели.

Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции получило название эффекта Ребиндера или адсорбционного понижения твердости, а вещества, превышающие эффективность дробления, называются понизителями твердости.

Адсорбционное понижение твердости широко используется не только при получении дисперсных систем, но и при бурении горных пород, при обработке металлов на металлорежущих станках и т. д.

Для получения дисперсных систем методом диспергирования широко используют механические аппараты: дробилки, мельницы, ступки, вальцы, краскотерки, встряхиватели. Жидкости распыляются и разбрызгиваются с помощью форсунок, волчков, вращающихся дисков, центрифуг. Диспергирование газов осуществляется главным образом с помощью барботирования их через жидкость. В пенополимерах, пенобетоне, пеногипсе газы получают с помощью веществ, выделяющих газ при повышенной температуре или в химических реакциях.

Несмотря на широкое применение диспергационных методов они не могут быть применимы для получения дисперсионных систем с размером частицы 1–100 нм. Такие системы получают конденсационными методами.

В основе конденсационных методов лежит процесс образования дисперсной фазы из веществ, находящихся в молекулярном или ионном состоянии. Необходимое при этом методе требование – создание пересыщенного раствора, из которого должна быть получена коллоидная система. Этого можно достичь при определенных физических или химических условиях.

Физические методы конденсации: 1) охлаждение паров жидкостей или твердых тел при адиабатическом расширении или смешивании их с большим объемом воздуха; 2) постепенное удаление (выпаривание) из раствора растворителя или замена его другим растворителем, в котором диспергируемое вещество хуже растворяется.

Так, например, к физической конденсации относится конденсация водяного пара на поверхности находящихся в воздухе твердых или жидких частиц, ионов или заряженных молекул (туман, смог).

Замена растворителя приводит к образованию золя в тех случаях, когда к исходному раствору добавляют другую жидкость, которая хорошо смешивается с исходным растворителем, но является плохим растворителем для растворенного вещества. Например, сера хорошо растворима в ацетоне, но плохо растворима в воде, поэтому, если в раствор серы в ацетоне добавить воды, сера выделится в виде опалесцирующего золя.

Химические методы конденсации основаны на выполнении различных реакций, в результате которых из пересыщенного раствора осаждается нерастворенное вещество.

Согласно Тамману и Веймарну, образование дисперсной фазы в коллоидной системе при конденсации связано с двумя различными процессами: образованием зародышей (первичных частиц) и их последующим ростом. Зародыши могут возникать только при определенной степени пересыщения раствора. Скорость образования зародышей  $v_1$  пропорциональна относительному пересыщению раствора:

$$v_1 = K \frac{C_{\text{п}} - C_{\text{н}}}{C_{\text{н}}}, \quad (9.1)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $C_{\text{п}}$  – концентрация перенасыщенного раствора;  $C_{\text{н}}$  концентрация насыщенного раствора (растворимость вещества).

Разность  $(C_{\text{п}} - C_{\text{н}})$  представляет собой избыток вещества, способного образовывать кристаллы, и может служить в известной степени мерой скорости выделения вещества из раствора. Чем больше  $(C_{\text{п}} - C_{\text{н}})$  и меньше  $C_{\text{н}}$ , тем быстрее образуются зародыши, тем больше центров кристаллизации и меньше по размеру частицы.

Однако экспериментально установлено, что в растворах, тщательно очищенных от посторонних взвешенных частиц, в течение долгого времени даже при значительном пересыщении не образуется кристаллов, тогда как введение в эти растворы чужеродных мельчайших пылинок приводит к быстрой кристаллизации.

Первоначально образование новой фазы протекает очень медленно, так как оно сопровождается увеличением свободной энергии и не может происходить самопроизвольно до тех пор, пока зародыши не достигнут определенного критического размера. После чего переход совершается самопроизвольно.

Вторая стадия образования коллоидных систем – рост зародышей кристаллизации в результате отложения на них вещества из пересыщенного

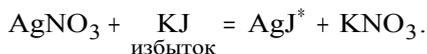
раствора. Большинство исследователей считает, что рост кристаллов идет по диффузионному механизму. Тогда скорость роста кристаллов  $C_{\Pi} - C_{\text{H}}$  выражается уравнением

$$v_2 = \frac{Ds}{\delta} (C_{\Pi} - C_{\text{H}}), \quad (9.2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $s$  – поверхность кристалла;  $\delta$  – толщина слоя раствора, через который идет диффузия ( в этом слое концентрация изменяется от  $C_{\text{H}}$  на поверхности до  $C_{\Pi}$  в объеме насыщенного раствора).

Если скорость  $v_1$  велика, а скорость  $v_2$  мала, образуются высокодисперсные коллоидные системы. Наоборот, если скорость  $v_1$  мала, а скорость  $v_2$  велика, образуется сравнительно небольшое количество крупных кристаллов.

Рассмотрим процесс возникновения коллоидных частиц на примере химической конденсации при образовании новой фазы в результате реакции обмена между раствором йодида калия, взятым в избытке, и раствором нитрата серебра:



При этом в растворе образуются микрокристаллики  $\text{AgJ}$  большей или меньшей дисперсности. После окончания в растворе присутствуют и ионы  $\text{Ag}^+$ , ионы  $\text{J}^-$ ; их концентрации связаны произведением растворимости  $\text{IP}_{\text{AgJ}} = 10^{-16}$ . Так как  $\text{KJ}$  взят в избытке, то ионы  $\text{J}^-$  начнут переходить из раствора в твердую фазу и занимать вакантные места, достраивая кристаллическую решетку. При этом твердая фаза приобретает отрицательный заряд, а жидкая – положительный. Избыточные катионы в растворе (в данном случае –  $\text{K}^+$ ) «подтянутся» к адсорбированном ионам  $\text{J}^-$  вследствие кулоновского взаимодействия, и на поверхности частиц  $\text{AgJ}$  образуется двойной электрический слой.

Если в указанной реакции обмена взять в избытке раствор  $\text{AgNO}_3$ , то достраивать кристаллическую решетку будут ионы серебра и твердая фаза приобретет положительный заряд, а достройку ДЭС будут осуществлять ионы  $\text{NO}_3^-$ . В первой случае (избыток  $\text{KJ}$ ) потенциалопределяющими ионами будут  $\text{J}^-$ , а противоионами - ионы  $\text{K}^+$ . Во втором случае (избыток  $\text{AgNO}_3$ ) потенциалопределяющими ионами будут ионы  $\text{Ag}^+$ , а противоионами – ионы  $\text{NO}_3^-$ .

Таким образом, заряд коллоидной частицы всегда определяется родственными ионами стабилизатора, способными достраивать кристалли-

ческую решетку или преимущественно адсорбироваться на поверхности (правило Фаянса – Панета).

Частицу дисперсной фазы в микрогетерогенной системе вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой. Схематически строение мицеллы AgI в избытке  $\text{AgNO}_3$  изображено на рисунке 9.1.

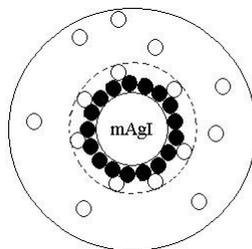


Рисунок 9.1 – Схема строения мицеллы золя AgI в растворе  $\text{AgNO}_3$ :

● – ионы  $\text{Ag}^+$ , ○ – ионы  $\text{NO}_3^-$

Внутри мицеллы находится кристалл, состоящий из молекул AgI. Эту часть мицеллы, согласно терминологии, предложенной Н.П. Песковым, называют агрегатом, так как она состоит из агрегата атомов, молекул или ионов, образующих дисперсную фазу.

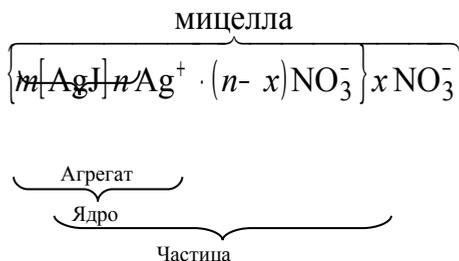
На поверхности кристалла адсорбируются ионы, в нашем случае ионы  $\text{Ag}^+$ , достраивающие его кристаллическую решетку и придающие ему электрический заряд. Агрегат вместе с адсорбированными на нем потенциалоопределяющими ионами образуют ядро мицеллы.

В непосредственной близости от ядра в адсорбированном слое находится часть противоионов  $\text{NO}_3^-$ , которые настолько прочно связаны силами электростатического и адсорбционного взаимодействия, что в электрическом поле они движутся совместно с ядром к катоду. Эти противоионы  $\text{NO}_3^-$  вместе с эквивалентным числом потенциалоопределяющих ионов  $\text{Ag}^+$  формально рассматривать как недиссоциированные молекулы.

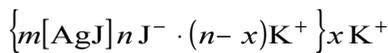
Ядро вместе с частью прочно связанных с ним противоионов называется коллоидной частицей. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд. Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферийной части мицеллы, образуют диффузный слой мицеллы. Из-за ослабления с расстоянием кулоновских и адсорбционных сил ионы диффузионного слоя остаются относительно свободными и в электрическом поле будут двигаться к аноду. Граница между диффузным слоем и собственно

коллоидной частицей называется плоскостью, или границей, скольжения, обозначенной на рисунке 9.1 пунктирной линией.

Строение мицеллы можно также представить удобной для написания формулой. Например, для золя AgJ, межмолекулярной жидкостью, которой является слабый раствор AgNO<sub>3</sub>, можно написать следующую формулу:



Здесь  $m[\text{AgJ}]$  соответствует числу ионов Ag<sup>+</sup> и J<sup>-</sup>, содержащихся в агрегате мицеллы;  $n\text{Ag}^+$  – потенциалопределяющих ионов;  $(n-x) \text{NO}_3^-$  причем  $m \gg n$ . В случае избытка KJ мицеллы имеет строение



Следует отметить, что мицелла в этом случае будет заряжена отрицательно, так как согласно правилу Фаянса – Панета достройку кристалла будет осуществлять родственные ионы J<sup>-</sup>.

Ионогенная часть мицеллы может образовываться не только за счет адсорбции стабилизирующего электролита, содержащего родственные ионы. Стабилизация мицелл зелей может происходить и за счет адсорбции индифферентного электролита. Например, добавление в систему металл – вода раствора NaCl приводит к избирательной адсорбции анионов Cl<sup>-</sup> на поверхности металла, и коллоидные частицы золя заряжаются в этом случае отрицательно.

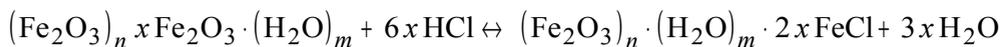
Известны случаи, когда ионогенная часть мицеллы образуется из вещества самого агрегата: мицеллы золя кремнезема, мицеллы ПАВ.

В основе химической конденсации могут лежать не только обменные, но и окислительно-восстановительные реакции, реакции гидролиза и т.п.

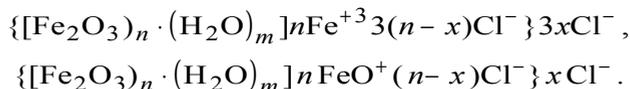
Дисперсные системы можно получить также методом пептизации, который заключается в переводе в коллоидный «раствор» осадков, частицы которых уже имеют коллоидные размеры. Различают следующие виды пептизации: пептизацию промыванием осадка; пептизацию осадка электролитом; пептизацию поверхностно-активными веществами; химическую пептизацию.

Например, свежеприготовленный и быстро промытый осадок гидроокси железа переходит в коллоидный раствор красно-бурого цвета от добавления небольшого количества раствора  $\text{FeCl}_3$  (адсорбционная пептизация) или  $\text{HCl}$  (диссолюция).

Механизм образования коллоидных частиц по методу пептизации изучен довольно полно: происходит химическое взаимодействие частиц на поверхности по схеме



Далее агрегат  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  адсорбирует ионы  $\text{Fe}^{+3}$  или  $\text{FeO}^+$ , последние образуются в результате гидролиза  $\text{FeCl}_3$ , и ядро мицеллы получает положительный заряд. Формулу мицеллы можно записать в виде



## 10 КОАГУЛЯЦИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во времени ее свойств, в первую очередь дисперсности и распределения частиц по размерам. Проблема устойчивости дисперсных систем является важнейшей в коллоидной химии. Обеспечение устойчивости свободнодисперсных систем требуется при получении из них различных изделий, покрытий, лекарственных препаратов, аэрозольных средств, пен и эмульсий различного назначения и т. д. С другой стороны, ликвидация устойчивости необходима, чтобы вызвать структурообразование в материалах, при очистке воды для питьевых целей и очистке промышленных стоков, для получения осадков при разделении различных дисперсных систем.

Лиофильные коллоидные системы (растворы ВМС, ПАВ, критические эмульсии) диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамически устойчивые коллоидные растворы. Энергия Гиббса  $G$  системы в этом случае уменьшается:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0. \quad (10.1)$$

Диспергирование в лиофобных системах совершается за счет или внешней работы, или других процессов, протекающих в системе самопроизвольно (например химических реакций). В этом случае

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad (10.2)$$

и образующиеся дисперсии термодинамически неравновесны и неустойчивы.

Несмотря на это, многие лиофобные коллоидные системы оказываются устойчивыми кинетически, не изменяясь заметно в течение длительного времени (иногда десятилетиями и более). Такие системы существуют в метастабильном состоянии, то есть в них достаточно высок потенциальный барьер, препятствующий укрупнению частиц.

Различают седиментационную (кинетическую) и агрегативную устойчивость. Седиментационной называют устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести.

Нарушение агрегативной устойчивости может происходить вследствие диффузионных процессов (которые обычно называют изотермической перегонкой) – переноса вещества от более мелких частиц к более крупным (так как мелкие частицы имеют повышенное давление и растворимость) или коагуляции – процесса слипания частиц и образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости (разделение на фазы). Слияние капель или пузырьков газа называют коалесценсией.

В концентрированных дисперсных системах коагуляция может приводить к образованию связнодисперсной системы – объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда (гели, студни).

Поскольку агрегативная устойчивость имеет кинетический характер, судить о ней можно по скорости процессов изотермической перегонки или процесса коагуляции.

Процесс изотермической перегонки является медленным диффузионным процессом, который определяется главным образом растворимостью и размером частиц дисперсной фазы, а также коэффициентом диффузии и имеет значительно меньший практический интерес, чем коагуляция.

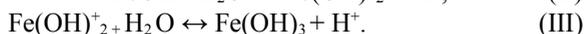
Скорость коагуляции зависит от интенсивности броуновского движения и свойств поверхностных слоев, окружающих частицы.

## 10.1 Экспериментальная работа

### **Работа 13. Получение и коагуляция коллоидных растворов**

**Опыт 1.** *Получение золя гидроксида железа (III) методом конденсации и изучение его оптических свойств.*

Конденсация частиц молекулярной дисперсности может происходить в процессе гидролиза солей некоторых поливалентных металлов, например  $\text{FeCl}_3$ . Гидролиз иона  $\text{Fe}^{3+}$  протекает по ступеням:



Гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не выпадает в осадок, так как степень гидролиза  $\text{FeCl}_3$  по третьей степени мала. Зарядообразующими ионами в процессе образования золя могут быть  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , а противоионами –  $\text{Cl}^-$ .

*Последовательность выполнения опыта.* В конической колбе (на 250 мл) на электрической плитке нагревают до кипения 150 мл дистиллированной воды. Не снимая колбы, плитку выключают и небольшой струей вливают в воду пипеткой 5 мл концентрированного раствора хлорного железа. (Концентрированный раствор хлорного железа готовит лаборант: 50 мл дистиллированной воды и 50 г  $\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Происходит гидролиз хлорного железа, в результате чего образуется золь гидроксида железа (III) интенсивного красно-коричневого цвета, стабилизированного хлорным железом.

Полученный золь охлаждают под краном до комнатной температуры, затем фильтруют сквозь складчатый фильтр, увлажненный дистиллированной водой. Золь должен казаться совершенно прозрачным в проходящем свете!

При оформлении результатов опыта укажите состав:

- 1) ядра коллоидной частицы полученного золя;
- 2) коллоидной частицы полученного золя;
- 3) мицеллы полученного золя.

**Опыт 2.** Получение золя гидроксида железа (III) методом диспергирования осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Примером получения золью методом диспергирования может служить получение коллоидного раствора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  путем химического дробления осадка гидроксида железа (III), называемого пептизацией. Пептизатором может быть электролит с одноименным ионом, входящим в состав осадка, например  $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}^{3+}$  – одноименный ион). Добавление пептизатора к небольшому количеству осадка в водной среде приводит к тому, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  проникают вглубь осадка и разрыхляют его, постепенно дробя до коллоидной дисперсности. Дробление называют химическим потому, что ионы не просто проникают в осадок, а, взаимодействуя с его частицами, образуют дисперсную фазу положительного заряда. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  являются зарядообразующими в составе коллоидных частиц получающегося золя, а ионы  $\text{Cl}^-$  – противоионами.

*Последовательность выполнения опыта.* В стакан объемом 50 мл к 25 мл воды добавьте 10 капель раствора, в котором массовая доля хлорида железа  $\text{FeCl}_3$  составляет 20 %. Перемешайте содержимое стакана и после этого добавьте по каплям (!) раствор гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  до полного осаждения гидроксида  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

После того как осадок уплотнится на дне стакана, осторожно слейте с него избыток жидкости. Осадок промойте 2–3 раза, добавьте к нему не-

большие порции воды, сливая эту воду после того, как между ней и осадком четко обозначится граница раздела.

К осадку гидроксида железа (III) прилейте 25 мл  $H_2O$  и 3 капли раствора, в котором массовая доля  $FeCl_3$  равна 20 %. Смесь хорошо перемешайте. Для ускорения процесса пептизации нагрейте раствор на водяной бане. Прекратите нагревание тогда, когда раствор приобретет устойчивую красно-оранжевую окраску.

Пользуясь осветительной установкой, убедитесь в том, что получен коллоидный раствор.

При оформлении результатов опыта укажите состав:

- 1) ядра коллоидной частицы полученного золя;
- 2) коллоидной частицы полученного золя;
- 3) мицеллы полученного золя.

Объясните роль пептизатора в процессе получения золя и причину наблюдаемого оптического эффекта.

**Опыт 3.** Определение знака заряда золей методом капиллярного анализа.

Иногда знак заряда коллоидных частиц можно определить, не прибегая к электрофорезу или электроосмосу, например, для окрашенных золей методом капиллярного анализа, используя зависимость адсорбируемости золя от знака заряда поверхности адсорбента. В качестве такой заряженной поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода – положительно. За счет сил поверхностного натяжения вода поднимается по капиллярам бумаги.

Если в воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их вверх возможно только тогда, когда они заряжены отрицательно и не притягиваются к стенкам капилляров. Если частицы заряжены положительно, то подъем невозможен, так как они будут оседать на стенках капилляров.

Окрашенный золь гидроксида железа (III) наливают приблизительно по 5–10 мл в маленькие стаканчики и опускают в них по узкой одинаковой полоске фильтровальной бумаги ( $1 \times 10$  см). Верхний конец полосок прикалывают кнопками к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива. (Следить, чтобы полоска бумаги не касалась стенки стакана!). Через 3–5 мин сопоставляют высоту поднятия воды и коллоидных частиц гидрата окиси железа. Делают заключение о заряде частиц этого золя.

**Опыт 4.** Коагуляция золя действием электролита.

Нарушение агрегативной и кинетической устойчивости золей может происходить при добавлении электролита.

*Последовательность выполнения опыта.* К коллоидным растворам, полученным в опытах 1 и 2, добавьте по несколько капель концентрированно-

го раствора сульфата алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ . Через 2–3 минуты наблюдайте укрупнение частиц и образование осадка.

При оформлении результатов опыта укажите:

1 Состав частицы дисперсной фазы коллоидной системы: а) до введения  $Al_2(SO_4)_3$ ; б) после введения  $Al_2(SO_4)_3$ .

2 Состав образовавшегося осадка.

3 Объясните роль  $Al_2(SO_4)_3$  в процессе коагуляции золя.

**Опыт 5.** Определение порога коагуляции.

Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита (в молях на 1 л золя), которая вызывает коагуляцию.

После определения знака заряда коллоидных частиц золя гидроксида железа (III) делают вывод, какой ион электролита-коагулятора должен оказывать коагулирующее действие на золь. Сопоставление коагулирующей способности электролитов необходимо производить при одинаковом анионе, если ионом-коагулятором является катион, и наоборот, при одинаковом катионе, если ион-коагулятор – анион.

Чтобы определить пороги коагуляции золя гидроксида железа (III), готовят растворы электролитов с убывающей концентрацией. Для этого берут три ряда пробирок по шесть штук. Пробирки, применяемые в данной работе, должны быть из бесцветного стекла и одинакового диаметра. В определенную пробирку каждого ряда наливают из бюретки (на 25 мл) заданный объем дистиллированной воды и растворы электролитов в соответствии с таблицей 10.1. Растворы электролитов отмеряют пипеткой (объемом 5 мл).

*Таблица 10.1 – Приготовление растворов золя гидроксида железа и электролитов*

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	
Объем, мл:	дистиллированной воды	0	1	2	3	4	4,5
	раствора электролита	5	4	3	2	1	0,5
	золя гидроксида железа (III)	5	5	5	5	5	5

Разведение раствора любого электролита в трех рядах одинаково, поэтому, чтобы рационально использовать время, рекомендуется заполнять пробирки следующим образом: взяв в руку одновременно, например, вторые пробирки всех трех рядов, наливают в них по 1 мл дистиллированной воды; в третьи – по 2 мл дистиллированной воды и т. д. Затем в пробирки каждого ряда пипеткой добавляют объемы раствора заданного электролита в убывающем количестве 5; 4; 3; 2; 1 и 0,5.

Заполнение пробирок золем производится из бескрановой бюретки (объемом 100 мл), которую укрепляют в лапке штатива таким образом, чтобы можно было заполнять пробирки, не вынимая штатива. Передвигая под бюреткой штатив с пробирками, добавляют по 5 мл золя по возможности

одновременно во все пробирки каждого ряда. Содержимое пробирок перемешивают встряхиванием, записывают время начала опыта и оставляют на 30 мин для прохождения явной коагуляции.

За это время готовят: контрольный раствор золя гидроксида железа (III) сливанием в пробирке 5 мл дистиллированной воды и 5 мл золя.

В течение работы необходимо не пропустить момент коагуляции золя гидрата окиси железа.

Коагуляцию отмечают, сопоставляя контрольную и исследуемую пробирки, для чего их ставят на лист белой бумаги и наблюдают помутнение золя сверху через всю толщу раствора или наблюдают образование укрупненных агрегатов в проходящем свете при сопоставлении контрольной и исследуемой пробирок.

Заполнить таблицу 10.2, отметив коагуляцию знаком плюс, отсутствие коагуляции знаком минус.

**Таблица 10.2 – Коагуляция золя гидроксида железа под влиянием электролитов**

Ряд пробирок	Коагулятор		Порог коагуляции, моль/л	Номер пробирки						
	Электролит	ион		1	2	3	4	5	6	
1										
2										
3										

Отметить ту из пробирок, в которой жидкость наименее мутна. Рассчитать в ней концентрацию электролита (в молях на 1 л воды), т. е. порог коагуляции золя гидроксида железа (III) данным электролитом. Те же операции проделать для других электролитов, предложенных преподавателем.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Являются ли коллоидные растворы гомогенными системами?
- 2 Какова дисперсность коллоидных растворов?
- 3 Каков состав ядра коллоидной частицы в растворе гидроксида железа (III)?  
Какие ионы могут быть зарядообразующими в коллоидной частице золя и от чего это зависит?
- 5 Перечислите известные вам методы получения коллоидных растворов и опишите кратко их суть.
- 6 В чем проявляется агрегативная устойчивость золей?
- 7 Опишите механизм коагуляции коллоидных растворов.
- 8 Каким образом можно отличить коллоидный раствор от истинного?

## **11 ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

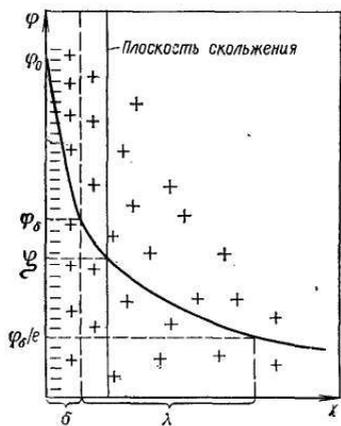


Рисунок 11.1 – Двойной электрический слой и изменение потенциала в нем

В дисперсных системах на межфазных поверхностях в результате межфазных взаимодействий возникает двойной электрический слой (ДЭС). Различают три механизма образования двойных электрических слоев: 1) поверхностная диссоциация функциональных групп; 2) адсорбция ионов электролитов и 3) ориентирование полярных молекул на межфазной границе. В результате указанных взаимодействий поверхность со стороны одной фазы заряжается положительно, а со стороны другой – отрицательно. Электрокинетические свойства дисперсных систем связаны с наличием заряда на поверхности коллоидных частиц.

Согласно современной теории ДЭС состоит из заряженной поверхности с потенциалом  $\varphi_0$  и противоположно заряженной части слоя, в которой находятся противоионы (рисунок 11.1). Одна часть противоионов примыкает непосредственно к поверхности, образуя плотный (адсорбционный) слой – слой Гельмгольца толщиной  $\delta$  не более диаметра гидратированных ионов, которые его образуют. Другая часть противоионов под действием теплового движения распространяется в глубь фазы, образуя так называемый диффузионный слой, или слой Гуи с потенциалом  $\varphi_\delta$  и толщиной  $\lambda$ , которая зависит от свойств и состава системы и может быть значительной. В соответствии с теорией Штерна потенциал в слое Гельмгольца при увеличении расстояния от слоя потенциалоопределяющих ионов снижается до потенциала диффузного слоя линейно, а затем по экспоненте. При относительном перемещении фаз независимо от причин, его вызвавших, происходит разрыв двойного электрического слоя по плоскости скольжения. Плоскость скольжения обычно проходит по границе диффузного слоя, и часть его ионов остается в дисперсионной среде. В результате чего дисперсионная среда и дисперсная фаза оказываются противоположно заряженными.

Потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя, называется электро-кинетическим или  $\xi$  (*дзета*)–*потенциалом*. Величина  $\xi$ -потенциала снижается при уменьшении толщины ДЭС  $\lambda$ , с уменьшением диэлектрической проницаемости среды и температуры, с увеличением концентрации индифферентного электролита или увеличением заряда ионов.

Диффузионный слой определяет толщину гидратной оболочки, защищающей коллоидные частицы от слипания друг с другом. Чем больше тол-

щина этого слоя, тем выше значение  $\zeta$ -потенциала, заряда частиц и сил отталкивания между частицами. Поэтому  $\zeta$ -потенциал может рассматриваться как мера устойчивости коллоидной системы или сопротивляемости к ее коагуляции. Состояние коллоидной системы, при которой электрокинетический потенциал частиц равен нулю ( $\zeta = 0$ ), называется изоэлектрическим состоянием.

Под действием электрического поля могут двигаться дисперсная фаза относительно дисперсионной среды (*электрофорез*) или дисперсионная среда относительно дисперсной фазы (*электроосмос*). Механическое движение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды (*седиментация*) вызывает возникновение электрической разности потенциалов (*потенциал седиментации*). Если электрическая разность потенциалов возникает при движении дисперсионной среды относительно дисперсной фазы, то такое явление называют *потенциалом протекания*.

Электрокинетический потенциал определяют экспериментально при наблюдении за скоростью электроосмоса или электрофореза и затем рассчитывают по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 E}, \quad (11.1)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость среды, Па·с;  $v$  – скорость электроосмоса или электрофореза, м/с;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды;

$\epsilon_0 = \frac{10^7}{4\pi c^2}$ , ф/м ( $c$  – скорость света в вакууме, м/с);  $E$  – напряженность

электрического поля, В/м.

Электрокинетические явления имеют большое практическое значение. Зная электрокинетический потенциал, с помощью электрофореза можно разделять на фракции природные белки и другие высокомолекулярные электролиты. Электрофорез применяют для нанесения тонкого слоя коллоидных частиц на токопроводящий материал. Например, при производстве изолированных нагревательных спиралей и активированных катодов для радиоламп, для покрытия металлических изделий каучуком, резиной, для нанесения на кузова автомобилей грунтовки и т. п.

Явление электроосмоса лежит в основе способа удаления влаги при сушке объектов (стен зданий, сыпучих материалов, при строительстве плотин, дамб и т. д.) и способа пропитки материалов различными веществами. При электроосмотической сушке в объект вводят электроды, представляющие собой полые металлические трубы с отверстиями. В замкнутой электрической цепи происходит электроосмотический перенос жидкости к одному из

электродов, которая собирается в нем, и затем ее откачивают насосом. Все большее значение приобретает электроосмотическая фильтрация, сочетающая в себе два процесса: фильтрацию под действием приложенного давления и электроосмотический перенос жидкости в электрическом поле. Следует отметить, что применение электроосмоса ограничено большим потреблением электроэнергии.

## 11.1 Экспериментальная работа

### **Работа 14. Электрические свойства дисперсных систем. Определение зета-потенциала золя**

Для изучения электрофореза по методу наблюдения за передвигающейся границей применяют прибор, изображенный на рисунке 11.2. В простейшем случае он представляет собой U-образную трубку 2; электроды 1; линейка с миллиметровыми делениями; боковая жидкость 4 (обычно дистиллированная вода); гидрозоль, свойства которого исследуют 5.

U-образную трубку заполняют пипеткой на  $\frac{1}{2}$  ее высоты дистиллированной водой. Затем тонкой пипеткой набирают исследуемого золя. Погужают конец пипетки на дно U-образного сосуда, заполненного боковой жидкостью, и осторожно и медленно наполняют гидрозоль. Обратите внимание на очень медленное извлечение пипетки из боковой жидкости. В этом случае получается четкая граница между золем и боковой жидкостью. В оба колена устанавливают электроды и подключают их к источнику постоянного электрического тока. Перед включением тока напряжение, которое должно составлять 100 В, необходимо измерить гибкой проволокой расстояние  $\ell$  между электродами. Включают ток и секундомер. Заметить время, за которое окрашенная граница переместится, например, на 5 мм.

Для того чтобы вычислить  $\zeta$ -потенциал, необходимо определить среднюю величину градиента потенциала  $H$ :

$$H = \frac{V}{300\ell} \text{ абс. эл. ст. ед.}, \quad (11.2)$$

где  $V$  – напряжение;  $\ell$  – расстояние между электродами в см.

Вычислить электрофоретическую скорость  $U$  по уравнению:

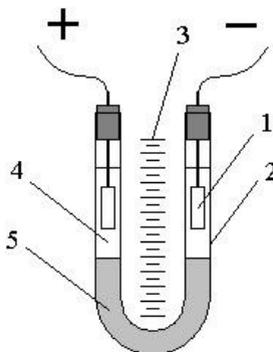


Рисунок 11.2 – Схема прибора для проведения электрофореза

$$U = \frac{S}{tH} \quad (11.3)$$

где  $S$  – путь, см, пройденный окрашенной границей за время  $t$ , с.

Зная электрофоретическую скорость, можно вычислить  $\zeta$ -потенциал в вольтах:

$$\xi = \frac{4\pi\eta}{D} U \cdot 300, \quad (11.4)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости;  $D$  – диэлектрическая постоянная жидкости.

Для воды  $D = 81$ , а  $\eta = 0,01005$  при  $20^\circ\text{C}$ .

### Составление отчета

1 Кратко изложить теоретические основы метода измерения  $\zeta$ -потенциала электрофоретическим методом.

2 Описание последовательности действий при выполнении эксперимента с приведением экспериментальных результатов, уравнения 11.4

3 Результаты измерений и расчетов привести в таблице 11.1.

### Контрольные вопросы

1 Чем отличается явление электрофореза от электролиза?

2 Почему положительно заряженные частицы не поднимаются вверх по фильтровальной бумаге?

3 Всегда ли отрицательно заряженные частицы будут подниматься по капиллярам вслед за растворителем?

**Таблица 11.1 – Экспериментальные и расчетные результаты электрофоретических измерений**

Номер опыта	Расстояние между электродами, м	Напряженность $E$ , В/м	Положение границы золь – контактная жидкость, см			Сдвиг границы в колене трубки, см	Средний сдвиг, см	Электрофоретическая подвижность, $U$	$\zeta$ -потенциал, В
			трубки	начальное	конечное				
			Левое						
			Правое						

## 12 РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### 12.1 Общие сведения

Растворы высокомолекулярных соединений по свойствам и строению сравнивают с коллоидными растворами.

Коллоидные растворы – гетерогенные системы, обладающие высокоразвитой поверхностью раздела между дисперсионной средой и дисперсионной фазой. С высокоразвитой поверхностью фаз связано такое важнейшее свойство коллоидных систем, как неравновесность (термодинамическая неустойчивость), выражающаяся в процессах коагуляции, идущих во всех коллоидных системах.

В противоположность им растворы ВМС (например, водные растворы желатина, бензолные растворы каучука) образуются самопроизвольно, гомогенно и равновесно, свойства их не изменяются со временем. Такие растворы термодинамически устойчивы.

Как все равновесные системы, растворы ВМС обладают свойством обратимости: если изменить условия, в которых находится раствор, а потом создать первоначальные условия, то и свойства раствора станут прежними. Например, если 1%-ный водный раствор желатина выпарить, а затем разбавить водой, вновь до 1 % концентрации, то его вязкость, осмотическое давление, электропроводность восстановятся.

Гомогенность растворов ВМС подтверждается оптическими исследованиями. Разбавленные растворы линейных полимеров не дают конуса Тиндалля и их макромолекулы нельзя обнаружить в ультрамикроскоп.

Большинство разбавленных растворов ВМС состоит из отдельных цепных макромолекул, распределенных в растворителе.

При длине несколько тысяч ангстрем (длина их превышает размеры коллоидных частиц) поперечное сечение остается в пределах молекулярных размеров, т. е. в несколько ангстрем, поэтому в растворе они и не образуют поверхности раздела фаз.

Вышесказанное относится к разбавленным растворам полимеров. Разбавленными являются такие растворы, в которых практически не происходит столкновений макромолекул и они не взаимодействуют между собой концентрации разбавленных растворов – от десятых до сотых долей процента.

С увеличением концентрации раствора макромолекулы начинают взаимодействовать, образуя так называемые ассоциаты переменного характера и неопределенного состава. Связи между молекулами в ассоциате образуются за счет межмолекулярных сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, а в водных растворах – за счет электростатического взаимодействия. Повышение

температуры ведет к разрушению ассоциатов, что объясняется увеличением теплового движения молекул.

Наибольший интерес представляют истинные растворы ВМС. Растворение ВМС рассматривается как процесс, аналогичный смешению двух жидкостей. При этом учитывается энергетическое взаимодействие между молекулами ВМС и растворителя и стремление молекул ВМС к равномерному распределению.

Растворению полимера предшествует его набухание. Оно характерно для всех ВМС и никогда не наблюдается в низкомолекулярных веществах.

В процессе набухания молекулы одной жидкости проникают в среду молекул другой. Молекулы растворителя намного более подвижны, чем молекулы ВМС. Они легко проникают в макромолекулы, заполняя свободные пространства между ними. При этом звенья цепей полимера отодвигаются друг от друга, межмолекулярное взаимодействие ослабляется, полимер разрыхляется. Расстояние между макромолекулами увеличивается, увеличивается объем образца и его масса. Только через продолжительное время, когда разделение макромолекул молекулами растворителя становится значительным, происходит отрыв макромолекул от основной массы полимера с образованием истинного раствора.

Однако набухание линейных и разветвленных полимеров не всегда приводит к растворению. Набухание полимера может быть неограниченным и ограниченным.

Неограниченное набухание – это набухание, которое заканчивается растворением, происходящим при той же температуре.

Ограниченное набухание – это набухание, которое не переходит в растворение. Оно заканчивается образованием эластичного студня.

Ограниченно набухают полимеры, имеющие химические связи – «мостики» – между макромолекулами. Такие «мостики» лишают полимер текучести, не дают возможности его молекулам оторваться и перейти в раствор. Примером ограниченно набухающего полимера является вулканизированный каучук, в котором мостиками служат атомы серы или полярные группировки.

При изменении условий ограниченное набухание может переходить в неограниченное. Так, желатин и агар-агар, набухающие ограниченно в холодной воде, в теплой воде растворяются.

Полимеры растворяются лучше в тех растворителях, которые ближе к ним по химической природе, например, полиэтилен лучше растворяется в жидком этилене. Обычно соблюдается правило – подобное растворяется в подобном. Неполярные ВМС растворяются в неполярных растворителях, а полярные – в полярных.

На гибкость цепных макромолекул оказывает влияние взаимодействие между молекулами ВМС и молекулами растворителя.

Макромолекулы полимера при переходе в раствор под влиянием колебательных движений принимают различные изогнутые формы – конформации. Разнообразие конформаций определяется гибкостью длиной цепи, концентрацией раствора и природой растворителя. Предельные конформации в растворе – это вытянутая нить или нить, свернутая в клубок.

Для неполярных полимеров наиболее типичны сферические частицы – глобулы. При этом в глубь клубка механически увлекается часть растворителя.

Молекулы полярных ВМС в слабополярных растворителях приближаются по форме к вытянутой цепочке. Это объясняется взаимным отталкиванием полярных групп молекул полимера и незначительным взаимодействием молекул растворителя и молекул ВМС.

С повышением полярности растворителя возрастает взаимодействие молекул растворителя и ВМС. Образуется сольватная оболочка вокруг макромолекулы. Доказано, что энергетически прочно с полимером связывается небольшое количество жидкости – один моль на один моль полярных групп ВМС. Следовательно, сольватный слой на макромолекулах в растворе полимера имеет толщину в одну молекулу (мономолекулярен). Образование сольватной оболочки сопровождается увеличением гибкости цепей. Макромолекулы могут принимать спиралевидные формы, приближаясь к форме клубка.

Наиболее вероятное положение макромолекулы в растворе служит критерием оценки свойств растворителя. Чем больше полярных групп и сила их взаимодействия с растворителем, тем больше количество растворителя вовлекается в объем клубков макромолекулы. Уменьшается объем растворителя между клубками.

В очень разбавленных растворах подавляющее большинство полимеров находится в глобулярном состоянии (полиэтилен, полиамиды, некоторые белки).

При увеличении жесткости макромолекул наблюдается образование в растворах линейных структур.

При более высоких концентрациях линейные образования могут контактировать между собой с образованием ассоциатов глобулярного характера, когда в состав глобул входят десятки, сотни и даже тысячи макромолекул.

Процесс может заканчиваться коацервацией (расслоением) или образованием пространственных сеток в растворе, т.е. застуднением.

## 12.2 Полимерные электролиты

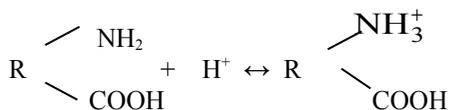
Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы ВМС можно разграничивать на электролиты и неэлектролиты. В первых молекулы диссоциируют на ионы, во вторых – нет.

Важнейшие ВМС электролиты – водные растворы белков. Макромолекулы белков содержат много полярных групп:  $=\text{CO}$ ;  $-\text{COOH}$ ;  $=\text{NH}$ ;  $-\text{NH}_3\text{OH}$ ;  $-\text{NH}_2$ . Однако независимо от наличия различных полярных групп, каждая молекула белка начинается основной группой  $-\text{NH}_2$ , а заканчивается кислотной группой  $-\text{COOH}$ :



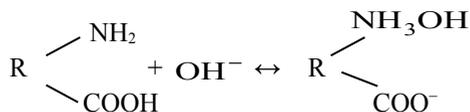
Молекулы белков относятся к амфолитам, т. к. способны диссоциировать как по основному типу за счет основных групп  $-\text{NH}_2$ , так и по кислотному за счет групп  $-\text{COOH}$ .

В кислой среде подавляется кислотная диссоциация и белок выступает как основание:



Макромолекула приобретает положительный заряд (катион).

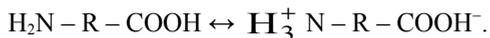
В щелочной среде подавляются основные свойства, и белок проявляет себя кислотой:



Макромолекула проявляет отрицательный заряд (анион).

В кислых или щелочных средах по всей длине макромолекулы расположены одноименно заряженные группы (в кислых –  $\text{NH}_3^+$ , в щелочных –  $\text{COO}^-$ ), между которыми действуют электрические силы отталкивания, вследствие чего макромолекула белка распрямляется.

При каком-то значении pH среды степень диссоциации по кислотному и основному типу имеет одинаковое значение:



Макромолекула становится электроотрицательной. Наступает изоэлектрическое состояние. Значение pH, соответствующее изоэлектрическому состоянию, называется изоэлектрической точкой.

ИЭТ для белков лежит ниже 7. Для желатина ИЭТ равна 4,7, казеина – 4,6, глобулина – 5,4.

В ИЭТ по всей длине белковой молекулы находится равное число положительных и отрицательных ионных групп, которые взаимодействуют между собой, и гибкая молекула белка сворачивается в плотный клубок.

При большом избытке кислоты или щелочи степень диссоциации белка будет уменьшаться из-за влияния избытка посторонних ионов, и молекулы белка также сворачиваются в клубок (глобулу).

С изменением формы макромолекул связано изменение вязкости растворов, так как молекулы в развернутом состоянии оказывают наибольшее сопротивление потоку и придают растворам высокую вязкость. А наиболее плотные молекулярные глобулы отвечают наименьшей вязкости растворов.

На приведенных выше рисунках показана зависимость набухания желатина от величины рН и зависимость относительной вязкости 0,67 % раствора желатина от величины рН.

Небольшое добавление нейтральных электролитов к растворам ВМС иногда вызывает помутнение растворов, изменение вязкости и осмотического давления. Это объясняется химическим взаимодействием между отдельными группами полимера и ионами добавленного раствора. Электролит способствует также образованию ассоциатов и структурированию в растворах ВМС. Данное явление внешне сходно с коагуляцией коллоидных растворов.

Добавление насыщенных растворов нейтральных солей вызывает выпадение ВМС из раствора. Это явление сходно с явлением высаливания обычных растворов. Высаливание ВМС вызвано тем, что добавляемые ионы солей, гидратируясь, отнимают воду у молекул полимеров. Поэтому высаливающая способность ионов определяется не их валентностью, а способностью к гидратации. Высаливающая способность у анионов выше, чем у катионов.

По силе высаливающего воздействия анионы (при одинаковом катионе) располагаются в следующий лиотропный ряд:



В аналогичный ряд располагаются и катионы (при одинаковом анионе):



Высаливание белков зависит также от рН среды. При смещении от ИЭТ возрастает заряд и гидратация макромолекул белка, повышается их растворимость, поэтому при высаливании рН поддерживается близким к ИЭТ.

Высаливание – процесс обратимый. При добавлении воды к осадку белка он снова переходит в раствор.

Устойчивость растворов ВМС может быть также уменьшена при добавлении жидкости, которая смешивается с растворителем, но не является растворителем для ВМС. В этом случае ВМС выпадает в осадок или выделяется в виде 2-й жидкой фазы (коацервация). Коацерваты, например, могут быть получены из водных растворов желатина добавлением спирта, в котором желатин не растворяется. Растворимость белков также уменьшается при повышении температуры.

### 12.3 Защитное действие растворов ВМС

Растворы ВМС обладают большой устойчивостью против коагулирующего действия электролитов. Поэтому добавление раствора ВМС к коллоидному раствору повышает устойчивость золя. Такое явление получило название защитного действия. Добавление защитного раствора ВМС придает золю как бы свойства самого раствора ВМС. Это объясняется образованием адсорбированного защитного слоя ВМС на поверхности коллоидной частицы. Эта адсорбционная пленка эффективно защищает коллоидные частицы от слипания. Кроме того, полярные или ионогенные группы ВМС обеспечивают сольватацию коллоидной частицы, повышая тем самым ее устойчивость.

Поэтому такие ВМС, как желатин, казеин, альбумин относятся к числу наиболее эффективных защитных веществ. В их присутствии коллоидная система приобретает свойство обратимости, т. е. золь можно выпарить досуха, а затем вновь коллоидно растворить.

### 12.4 Вязкость коллоидов и растворов ВМС

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидких, а также газообразных и твердых тел оказывать сопротивление их течению – перемещению одного слоя тела относительно другого – под действием внешних сил. Вязкость обратна текучести (подвижности, ползучести) и особенно типична для жидкостей.

Вязкость определяется тепловым движением, размерами и формой молекул, их взаиморасположением («упаковкой») и действием молекулярных сил.

Вязкость определяется по Ньютону как коэффициент пропорциональности  $\eta$  (называемой иногда коэффициентом вязкости) в выражении, связывающим силу  $F$ , приложенную к единице площади сдвига с градиентом скорости:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}, \quad (12.1)$$

где  $\eta$  – вязкость (коэффициент вязкости или коэффициент внутреннего трения), величина постоянная для каждого жидкого вещества;  $S$  – площадь сло-

ев рассматриваемого объема жидкости;  $\frac{dv}{dx}$  – градиент скорости, т. е. разность скоростей двух параллельных слоев жидкости, расстояние между которыми равно единице.

Уравнения Ньютона характеризуют ламинарное течение жидкости. Жидкости, подчиняющиеся закону Ньютона, называются ньютоновскими жидкостями.

Коэффициент вязкости (вязкость)  $\eta$  обычно называется динамической вязкостью. Единица динамической вязкости является пуаз (П),  $1 \text{ П} = 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ .

Для маловязких жидкостей пользуются величиной в сто раз меньшей – сантипуазом (сП). Вязкость воды при  $20^\circ\text{C}$  близка к 1 сП.

Часто пользуются величиной так называемой относительной вязкостью  $\eta/\eta_0$  – отношением вязкости данной жидкости к вязкости воды, а также удельной вязкостью  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ , т. е. относительном увеличении вязкости растворителя за счет введения растворенного вещества.

Отношение вязкости жидкости к ее плотности  $\rho$  называется кинематической вязкостью:

$$v = \frac{\eta}{\rho}. \quad (12.1)$$

Единица кинематической вязкости – стокс. 1 стокс =  $1 \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ . Одна сотая часть стокса называется сантистоксом.

Применение закона Ньютона к ламинарному течению в цилиндрическом капилляре или трубке приводит к формуле Пуазейля:

$$\frac{v}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \ell \eta}, \quad (12.3)$$

где  $\frac{v}{t}$  – расход жидкости в единицу времени;  $p$  – разность давления на концах капилляра;  $r$  и  $\ell$  – радиус и длина капилляра.

Законы Ньютона и Пуазеля применимы для чистых жидкостей и растворов, в том числе для многих коллоидных систем и растворов ВМС.

Вязкость  $\eta$  дисперсной среды увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы. Эта связь выражается законом Эйнштейна:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi, \quad (12.4)$$

где  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости исследуемого раствора и чистой дисперсионной среды;  $\varphi = V_d/V$  – объемная доля дисперсионной фазы ( $V_d$ ) в общем объеме системы ( $V$ );  $k$  – константа, определяемая формой частиц.

Физический смысл этого закона заключается в том, что относительное приращение вязкости прямо пропорционально относительному содержанию дисперсионной фазы.

Штаудингером было доказано, что в растворах ВМС между молярной массой полимера линейного типа и концентрацией его раствора, с одной стороны, и вязкостью раствора, с другой стороны, существует следующее соотношение:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{уд} = K_m MC, \quad (12.5)$$

где  $M$  – молярная масса полимера;  $C$  – концентрация раствора, выраженная в «основных молях» на 1 л раствора ( $C$  – это число граммов, равное молярной массе мономера, из которого получена молекула полимера, например, у полибутадиена «основной» молярный раствор должен содержать 54 г полимера в 1 л раствора);  $K_m$  – константа для каждого полимергомологического ряда (справочные данные).

Это уравнение применимо только для разбавленных растворов, когда соблюдается закон вязкости Ньютона.

Однако в действительности  $K_m$  величина непостоянная, ее значение зависит от молярной массы гомологов.  $K_m$  уменьшается с увеличением молярной массы полимергомологов в результате роста гибкости цепей полимеров.

Вязкость растворов полимеров всегда падает с ростом температуры и обычно тем больше, чем выше концентрация раствора.

Такая зависимость объясняется тем, что с повышением температуры возрастает интенсивность молекулярного движения и затрудняется образование структур, происходящее лишь в достаточно концентрированных растворах полимеров. Для растворов полимеров характерно влияние на их свойства, особенно на вязкость, малых добавок различных минеральных веществ. Например, небольшие примеси солей кальция и других электролитов очень сильно повышают вязкость растворов нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы и желатина.

## 12.5 Экспериментальная работа

### *Работа 15. Определение вязкости растворов ВМС*

В этой работе для определения вязкости растворов желатина (агар-агара) используется вискозиметр Оствальда.

Определение вязкости основано на определении времени истечения ( $t$ ) через капилляр определенного объема жидкости ( $v$ ) из рабочего пространства, ограниченного кольцевыми метками 1 и 2 (рисунок 12.1).

Для работы готовят исходный раствор агар-агара или желатина с концентрацией 1 г на 100 мл воды. Для этого в отмеренный объем воды вносят навеску растворяемого вещества и в течение 30 минут дают ему набухнуть при комнатной температуре. После этого раствор нагревают, не доводя до кипения, перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения геолообразных комочков растворяемого вещества.

Затем методом разбавления готовят растворы концентраций 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 г/100 мл. Определяют ареометром их плотность и измеряют их динамическую вязкость с помощью вискозиметра Оствальда.

**Подготовка вискозиметра к работе.** На правое колено вискозиметра, в котором впаяны капилляр 3 и полый шарик 4 с отметками «1» и «2», надеть резиновую трубку с зажи-мом или краном. Прибор промыть хромовой смесью (быть осторожным при работе из-за агрессивности хромовой смеси!). Затем 2–3 раза вискозиметр промыть водопроводной водой и 3 раза дистиллированной водой.

**Опыт 1.** Определение вязкости раствора желатина (агар-агара). Первоначально определяется время истечения чистого растворителя, т.е. дистиллированной воды по капилляру из шарика 4. Для этого в левое колено пипеткой вводится дистиллированная вода. Ее объем выбирается таким образом, чтобы после наполнения правого колена до верхней метки «1» мениск жидкости в левом находился в нижней части шарика 5.

При помощи резиновой трубки и груши засасывают воду в правое колено так, чтобы ее верхний мениск был на 2–3 мм выше метки «1». Затем дают воде свободно течь по капилляру. Отмечают по секундомеру время истечения воды от метки «1» до метки «2». Вновь наполняют шарик 4 выше верхней метки и повторяют измерение. Расхождение в параллельных измерениях не должно превышать 1 с.

Прибор сушат в сушильном шкафу и аналогичным образом производят измерение вязкости исследуемых растворов. Измерение времени истечения

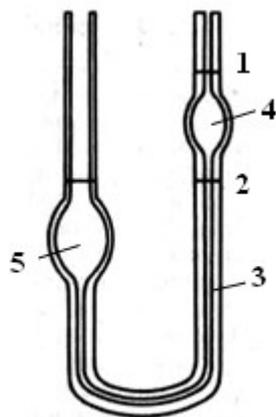


Рисунок 12.1. – Капиллярный вискозиметр

раствора каждой концентрации производят по 5 раз. Расхождение времени не должно также превышать 1 с.

Вязкость раствора вычисляют по уравнению

$$\eta = \frac{t_1 \rho_1 \eta_{\text{H}_2\text{O}}}{t_2 \rho_2}, \quad (12.6)$$

где  $\eta$  – вязкость раствора;  $t_1$  – время истечения раствора;  $\rho_1$  – плотность раствора;  $t_2$  – время истечения чистого растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ );  $\rho_2$  – плотность чистого растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Для расчета температурную зависимость плотности растворителя заимствовать из справочника, температурную зависимость вязкости растворителя (воды) также заимствовать из справочника. При 20 °С  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  составляет 0,9882 г/см<sup>3</sup>. Вязкость воды при 20 °С составляет 1,005 пуаз.

Далее рассчитать относительную, удельную и приведенную вязкость всех растворов по формулам:

относительная вязкость  $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad (12.7)$

удельная вязкость  $\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_{\text{H}_2\text{O}}}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} - 1; \quad (12.8)$

приведенная вязкость  $\frac{\eta_{\text{уд}}}{C} = \left( \frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right) \div C. \quad (12.9)$

Определить характеристическую вязкость раствора заданного вещества. Для этого строим график зависимости приведенной вязкости от концентрации. На графике откладываем значения  $C$  и  $\eta_{\text{уд}}/C$ , начиная с нуля. Продолжение прямой, проходящей через точки в сторону начала осей координат, отсекает на оси ординат значение характеристической вязкости.

В заключение работы заполнить таблицу 12.1 и построить график определения характеристической вязкости раствора желатина (агар-агара).

**Опыт 2.** Влияние температуры на вязкость золя желатина.

Измеряют вязкость 0,5%-ного золя желатина при 0 °С, для чего вискозиметр с раствором желатина помещают в смесь воды и льда; после того как жидкость в вискозиметре примет температуры воды (минут через 20), производят измерение. Затем определяют время истечения жидкости, поме-

стив вискозиметр в воду при 20, 40 и 60 °С. Вычерчивают кривую изменения вязкости в зависимости от температуры.

**Таблица 12.1 – Результаты измерений и расчетов вязкости растворов желатина**

Концентрация, г/100 мл	Плотность раствора, г/см <sup>3</sup>	Плотность растворителя, г/см <sup>3</sup>	Время истечения, с	Вязкость раствора	Относительная вязкость	Удельная вязкость	Приведенная вязкость

**Опыт 3.** Влияние солей на вязкость золя желатина.

В три пробирки наливают по 5 мл 1%-ного золя желатина, затем в первую пробирку приливают 5 мл 1 н. раствора KI, во вторую – 5 мл 1 н. раствора K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а в третью – 5 мл дистиллированной воды. Тщательно взбалтывают содержимое всех трех пробирок и оставляют приблизительно на 0,5–1 час. После этого определяют вязкость.

**Содержание отчета**

- 1 Зарисовать вискозиметр.
- 2 Результаты измерений и расчетов записать в таблицы 12.1 и 12.2.
- 3 Сделать вывод о влиянии анионов на вязкость золя желатина.

**Таблица 12.2 – Вязкость растворов желатина с добавлением солей**

Раствор	Вязкость
1%-ный раствор желатина	
1%-ный раствор желатина + KI	
1%-ный раствор желатина + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

**Контрольные вопросы**

- 1 От каких факторов зависит вязкость жидкостей?
- 2 Можно ли при помощи капиллярного вискозиметра измерить абсолютное значение вязкости?
- 3 Почему отдельные анионы оказывают влияние на вязкость?

**Список литературы**

1 **Шершавина, А.А.** Физическая и коллоидная химия / А.А. Шершавина. – Минск : Універсітэцкае, 1995. – 271 с.

2 Практикум по физической химии / Г. С. Каретников [и др.] ; под ред. И.В. Кудряшова. – М. : Высш. шк., 1986. – 495 с.

3 **Малахова, А.Я.** Физическая и коллоидная химия. – Минск : Выш. школа, 1981. – 304 с.

4 **Малахова, А.Я.** Практикум по физической и коллоидной химии / А.Я. Малахова. – Минск : Выш. шк., 1974. – 336 с.

5 **Неверов, А.С.** Физическая и коллоидная химия : учеб. пособие / А.С. Неверов ; Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель, 1998. – 118 с.

6 **Зедгенидзе, Н.Г.** Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / Н.Г. Зедгенидзе. – М. : Химия, 1976. – 390 с.

7 **Пинчук, Л.С.** Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии / Л.С. Пинчук, А.С. Неверов. – М. : Химия, 1993. – 176 с.

8 **Пинчук, Л.С.** Герметизирующие полимерные материалы / Л.С. Пинчук, А. С. Неверов. – М. : Машиностроение, 1995. – 160 с.

9 **Глинка, Н.Л.** Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л. : Химия, 1986. – 704 с.

10 Курс общей химии / под ред. Н.В. Коровина. – М. : Высш. шк., 1990. – 446 с.

11 Материаловедение / под ред. Б.Н. Арзамасова. – М. : Машиностроение, 1986. – 344 с.

12 **Лахтин, Ю.М.** Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – М. : Машиностроение, 1972. – 510 с.

13 **Худокормова, Р.Н.** Материаловедение / Р.Н. Худокормова, Ф.И. Пантелеенко. – Минск : Выш. шк., 1988. – 224 с.

14 **Левин, А.И.** Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин – М. : Металлургия, 1972. – С. 137–168, 266–276.

15 **Шаталов, А.Я.** Практикум по физической химии / А.Я. Шаталов, И.К. Маршаков. – М. : Высш. шк., 1975. – С. 94–108.

16 **Фролов, Ю.Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. для вузов. / Ю.Г. Фролов. – М. : «Химия», 1989. – С. 351–367.

17 **Хаскова, Т.Н.** Коллоидная химия: поверхностные явления и дисперсные системы : учеб. пособие / Т.Н. Хаскова, П.М. Кругляков. – Пенза : ПГАСА, 2003. – С. 123–128.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
(справочное)

**Стандартные электродные потенциалы  
некоторых окислительно-восстановительных систем в водных растворах**

Электродная реакция		E°, В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
1	2	3
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$		-3,05
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- = \text{Rb}$		-2,93
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$		-2,92
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$		-2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$		-2,87
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$		-2,71
$\text{Ac}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ac}$		-2,60
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{La}$		-2,52
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ce}$		-2,48
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$		-2,36
$\text{Yb}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Yb}$		-2,27
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sc}$		-2,08
$\text{Th}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Th}$		-1,90
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$		-1,85
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$		-1,66
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$		-1,22
$\text{Te} + 2\text{e}^- = \text{Te}^{2-}$		-1,14
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$		-0,93
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$		-0,83
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$		-0,76
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{AsH}_3$		-0,61

Продолжение приложения А

Электродная реакция		E°, В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
1	2	3
$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$		-0,58
$2\text{SO}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{SO}_3$		-0,57
$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$		-0,51
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$		-0,44
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- = \text{Cr}^{2+}$		-0,41
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- = \text{Tl}$		-0,34
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$		-0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$		-0,25
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$		-0,14
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3(\text{p}) + 5\text{OH}^-$		-0,13
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$		-0,13
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2(\text{p}) + 2\text{OH}^-$		-0,05
$\text{HgI}_4^{2-} + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 4\text{I}^-$		-0,04
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$		0,00
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$		0,01
$\text{AgBr} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Br}^-$		0,07
$\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}(\text{p})$		0,14
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$		0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$		0,15
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$		0,22
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$		0,25
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2^- + 2\text{OH}^-$		0,33
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$		0,34

Продолжение приложения А

Электродная реакция		E°, В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
1	2	3
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$		0,36
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$		0,36
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$		0,40
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$		0,45
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$		0,52
$\text{I}_2(\text{кр}) + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$		0,54
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$		0,54
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$		0,59
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$		0,61
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$		0,66
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$		0,68
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$		0,77
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$		0,79
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$		0,80
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = [\text{Hg}_2]^{2+}$		0,92
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$		0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$		1,00
$\text{Br}_2(\text{ж}) + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$		1,07
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = 1/2\text{I}_2(\text{кр}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1,19
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,23
$\text{O}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$		1,24
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- = \text{Tl}^+$		1,25

Окончание приложения А

Электродная реакция		E°, В
Окисленная форма	Восстановленная форма	
1	2	3
$2\text{HNO}_2(\text{p}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}(\text{r}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1,29
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$		1,33
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$		1,36
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$		1,42
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$		1,46
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$		1,51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = 1/2\text{Br}_2(\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O}$		1,52
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$		1,59
$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$		1,63
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		1,70
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$		1,70
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$		1,78
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$		1,8
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$		1,81
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$		2,07
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$		2,86
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$		3,00
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}(\text{p})$		3,06