Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра «Инженерная экология»

КОЛЛОИДНАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ
7-07-0732-01 «СТРОИТЕЛЬСТВО ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ»

Электронный учебно-методический комплекс

Составители: Меженцев А.А., Зык Н.В.

Минск БНТУ 2025

Учебно-методический комплекс «Коллоидная и физическая химия» для студентов специальности 7-07-0732-01 « Строительство зданий и сооружений» профилизации «Производство строительных изделий и конструкций» содержит полное описание курса лекций, справочные таблицы.

Предложенный комплекс разработан в целях формирования у студентов познаний в области коллоидной и физической химии и направлен на повышение уровня профессиональной подготовки специалистов строительного производства.

Белорусский национальный технический университет
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь
Тел.(017) 293-91-20
Регистрационный № БНТУ/ ЭУМК-

© БНТУ, 2025
© Меженцев А.А., Зык Н.В.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ……..5

1.ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ……6

2. I БЛОК (КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ)……...7

2.1 Введение в коллоидную химию……..7
2.1.1 Определение предмета и основные понятия……...…… 7
2.1.2. Признаки дисперсных систем…… 9

2.1.3 Классификация дисперсных систем……10

2.2 Поверхностные явления 12

2.2.1 Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение……...12

2.2.2 Изотермы поверхностного натяжения водных растворов. Уравнение Шишковского. 16
2.2.3 Поверхностная активность поверхностно-активных веществ. Правило Траубе – Дюкло. 19
2.2.4.Адгезия, аутогезия и когезия. Уравнение Дюпре. 21
2.2.5 Смачивание и растекание жидкости. Закон Юнга. Правило Антонова. 23
2.2.6 Смачивание реальных твердых тел. Модификация свойств поверхностей при помощи поверхностно-активных веществ 26
2.3 Капиллярные явления……..28
2.4 Адсорбция на границе раздела фаз "твердое тело -газ"…… 35
2.4.1 Основные понятия. Классификация адсорбентов…… 35
2.4.2 Виды адсорбции и способы ее выражения…… 37
2.4.3 Теория полимолекулярной адсорбции. Брунауэра - Эммета – Теллера…… 44
2.4.4 Потенциальная теория адсорбции Поляни…… 47
2.4.5 Капиллярная онденсация…… 49
2.5 Адсорбция на границе раздела фаз «жидкость - газ»…… 51
2.5.1 Адсорбция по Гиббсу. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса……..51
2.5.2 Классификация поверхностно-активных веществ по их строению…… ….53
2.6 Адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело- жидкость»……54
2.6.1 Молекулярная адсорбция из растворов. Правило уравнивания полярностей Ребиндера……..54
2.6.2 Адсорбция ионов из растворов электролитов на твердой поверхности……...55
2.7 Электрические свойства дисперсных систем. Электрокинетические явления…… 57
2.7.1 Формирование двойного электрического слоя…… 57
2.8 Способы получения дисперсных систем……61
2.8.1 Диспергирование…….. 61
2.8.2 Физическая и химическая конденсация…… ….62
2.8.3 Пептизация, ее виды…… .62
2.8.4 Лиофильные дисперсные системы. Мицеллы, их виды…… 63
2.8.5 Критическая концентрация мицеллообразования, способы ее определения ……..67
2.9 Системы с жидкой дисперсионнои средой…… 68
2.9.1 Суспензии, их классификация и свойства…… ..68
2.9.2 Седиментационная и агрегативная устойчивость суспензий……68
2.9.3 Методы разрушения разбавленных суспензий…… 69
2.9.4 Пасты, их свойства, устойчивость и разрушение……...69
2.9.5 Эмульсии, их классификация, свойства и применение……..71
2.9.6 Жидкие пены……..71
2.10 Системы с газообразной дисперсионной средой…… 73
2.10.1 Аэрозоли, их классификация и свойства……...73
2.10.2 Порошки…… …73
2.11 Системы с твердой дисперсионной средой……..74
2.12 Высокомолекулярные соединения……75

3. II БЛОК (ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)……79
3.1 Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия
3.2 Основные понятия химической кинетики…… 103

4. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ…….. 125

5. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА…… .134

6. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ…….. 135

ВВЕДЕНИЕ

Электронно учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Коллоидная и физическая химия» предназначен для усиления роли и доли самостоятельной работы студента, использование современных инновационных педагогических технологий. В рамках совместного сотрудничества преподавателя и студента практикум выступает своеобразным «навигатором» добывания знаний, информации и приобретения практических умений.

Цель создания электронного учебно-методического комплекса – рациональное структурирование и подача учебного материала.

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

Цель преподавания дисциплины.

Основными целями профессиональной подготовки студентов в вузе выступают формирование и развитие профессиональных компетенций, основанных на профессиональных знаниях, обеспечивающих исполнение возникающих технических задач и решение различных технологических проблем.

Знание химии и необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любой специальности.

Задачи изучения дисциплины.

Задача химической подготовки современного специалиста любой специальности должна заключаться не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в создании у него навыков, помогающих ему решать многообразные технические и технологические проблемы. Таким образом, в задачи изучения дисциплины «Химия» для студентов ювелирного производства входит:

- овладение основными понятиями, закономерностями и законами химии;
- формирование ряда фундаментальных навыков теоретического и практического плана.

В основу структурирования содержания учебной дисциплины положен принцип модульного подхода, который предполагает разбивку научно-теоретического материала в относительно самостоятельные учебные разделы. По каждому учебному разделу в соответствии с его целями и задачами по формированию и развитию у студентов конкретных компетенций преподавателем (кафедрой) проектируются и реализуются определенные педагогические технологии.

В числе наиболее перспективных и эффективных современных инновационных образовательных систем и технологий следует выделить: учебно-методические комплексы; вариативные модели управляемой самостоятельной работы студентов, блочно-модульные, модульно-рейтинговые системы, информационные технологии, методики активного обучения.

2. I БЛОК (КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ)

2.1 Введение в коллоидную химию

2.1.1 Определение предмета и основные понятия

Науку о поверхностных явлениях и дисперсных системах (colloid science (наука о коллоидах), colloid and surface science (наукао коллоидах и поверхности)) по праву можно назвать физикой и химией реальных тел, поскольку большинство окружающих нас объектов: почва и многие минералы, тела растительного и животного мира, облака и туманы (и, в принципе, сама атмосфера Земли), продукты питания (молоко, сливочное масло, хлеб и т. д.), а также части человеческого тела (по сути, мы сами) - представляют собой не что иное, как дисперсные системы.

Значение данной науки очень трудно переоценить. Практически нет такого производства, хотя бы отдельные стадии которого осуществлялись бы без участия поверхностных явлений и дисперсных систем. Измельчение сырья, промежуточных и конечных продуктов, флотация, брикетирование, гранулирование, спекание, склеивание, покраска - все эти и многие другие процессы протекают в дисперсных системах, и в них огромную роль играют адгезия, смачивание, капиллярность, седиментация, коагуляция, а также многие другие поверхностные (или коллоидно-химические) явления.

Закономерности протекания поверхностных явлений (например, структурообразования) служат теоретической основой получения материалов с заданными свойствами: керамики, цемента, ситаллов, адсорбентов и катализаторов, смазочных и лакокрасочных материалов, моющих средств, пищевых и лекарственных продуктов. Функциональные свойства этих материалов зависят от их дисперсности, природы поверхности и межфазных взаимодействий.

Основным объектом изучения рассматриваемого предмета является дисперсная система (ДС), под которой понимают гетерогенную систему, состоящую из двух или более фаз, одна из которых – дисперсная фаза (ДФ) - раздроблена и распределена в другой - дисперсионной среде (ДСр). Поверхностные явления (ПЯ) могут протекать как на границе раздела фаз ДФ/ДСр, так и на любых других протяженных межфазных границах (рис. 1).

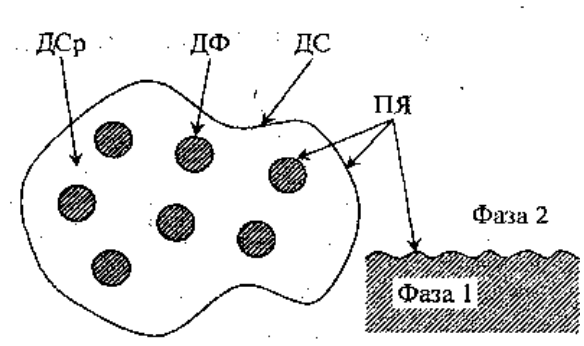


Рисунок 1 - Строение дисперсной системы и места локализации поверхностных явлений

Поверхностные явления обусловлены тем, что молекулы (а также атомы или ионы), находящиеся в поверхностных слоях конденсированных (жидких или твердых) тел, обладают избытком энергии по сравнению с молекулами, расположенными в объеме фазы. Движущей силой любых поверхностных явлений является стремление системы уменьшить свою энергию.

В общем случае энергию системы (G) можно рассматривать как сумму двух составляющих - энергии объема фазы (G_V) и поверхностной энергией (G_S).

$$G = G_V + G_S \qquad (1)$$

Если система находится при p, T= const и в ней не происходит никаких химических превращений, то энергия объема фазы не изменяется (G_V = const) и уменьшения энергии системы можно достичь только за счет снижения поверхностной энергии (G_S).

Поверхностная энергия границы раздела фаз (G_S) зависит от поверхностного натяжения на этой границе (σ) и площади межфазной поверхности (S)

$$G_S = \sigma S \qquad (2)$$

Полный дифференциал G_S имеет вид:

$$dG_S = \sigma dS + Sd\sigma \qquad (3)$$

Переходя от бесконечно малых изменений поверхностного натяжения ($d\sigma$) и площади межфазной поверхности системы (dS) к конечным ($d\sigma$ и dS), получим следующее выражение:

$$\Delta G_S = \sigma \Delta S + S\Delta\sigma \qquad (4)$$

Как видно из уравнения (1.4), уменьшения поверхностной энергии можно ожидать как за счет снижения поверхностного натяжения (при постоянной площади межфазной поверхности):

$$\Delta G_S < 0,\ \Delta\sigma < 0\ (S = \text{const})$$

так и за счет сокращения площади поверхности раздела фаз (при постоянном значении поверхностного натяжения):

$$\Delta G_S < 0,\ \Delta S < 0\ (\sigma = \text{const})$$

По причине снижения поверхностного натяжения протекают такие поверхностные явления, как адсорбция, адгезия, заряжение поверхности (образование двойного электрического слоя) и т. д. Сокращение площади межфазной поверхности происходит в результате коагуляции, коалесценции, изотермической перегонки, образования сферических капель из капель неправильной формы и ряда других поверхностных явлений.

2.1.2 Признаки дисперсных систем

Основными признаками дисперсных систем, определяющими их особые свойства, являются гетерогенность и дисперсность.

Гетерогенность (многофазность) выступает как признак, указывающий на наличие в системе межфазной поверхности (поверхностного слоя), на которой протекают поверхностные процессы и явления, которые не только определяют граничную между фазами область, но и обусловливают коллоидное состояние вещества. Гетерогенность определяет наличие поверхностей раздела и обусловливает характерные свойства дисперсных систем. Следует учитывать, что гетерогенность определяет качественные» но не количественные отличия дисперсных систем от гомогенных систем (например, растворов).

Вторым (количественным) признаком дисперсных систем является дисперсность, которая определяется размерами и формой частиц дисперсной фазы. Эти частицы могут иметь различную форму: сферическую, кубическую, прямоугольную, цилиндрическую, чаще всего - неправильную, причем в одной и той же дисперсной системе частицы ДФ могут иметь различную форму и размеры. Дисперсные системы, размер частиц ДФ которых (дисперсность) одинаков, называют *монодисперсными*_системы, содержащие частицы различных размеров (дисперсности), называют *полидисперсными.* Величина дисперсности системы (*D*) связана с эффективным диаметром (размером) частиц дисперсной фазы *(a)* соотношением

$$D = \frac{1}{a} \qquad (5)$$

Эффективный диаметр сферических частиц равен их диаметру, кубических - длине ребра куба. Если частицы ДФ имеют форму нити, то их эффективный размер равен диаметру нити; под эффективным размером (диаметром) пленок понимают их толщину (δ).

Удельную поверхность, являющуюся количественной характеристикой дисперсности, или степени раздробленности системы, обычно определяют как отношение общей поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, или поверхности раздела фаз ДФ/ДСр) ($S_{общ}$) к массе дисперсной фазы *(m):*

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{общ}}}{m}, \left[S_{\text{уд}}\right] = \text{м}^2/\text{г} \qquad (6)$$

при этом уравнение, связывающее дисперсность и удельную поверхность системы, частицы ДФ которой объемны и имеют сферическую или кубическую форму принимаем вид

$$D = \frac{S_{\text{уд}}\rho}{6} \qquad (7)$$

Иногда удельную поверхность определяют как отношение межфазной поверхности ($S_{общ}$) к объему дисперсной фазы (V):

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{V}, [S_{уд}] = м^2 / м^3, \text{ или } м^{-1} \quad (8)$$

тогда уравнение, связывающее дисперсность и удельную поверхность системы, выглядит следующим образом:

$$D = \frac{S_{уд}\rho}{6} \quad (9)$$

Связь удельной поверхности с эффективным диаметром частиц ДФ с учетом формулы следующими соотношениями:

$$S_{уд} = \frac{6}{a\rho}, [S_{уд}] = м^2 / г \quad (10)$$

$$S_{уд} = \frac{6}{a}, [S_{уд}] = м^{-1} \quad (11)$$

Дисперсность придает новые свойства как отдельным элементам дисперсной системы, так и самой системе в целом. С ростом дисперсности повышается роль поверхностных явлений в системе, поскольку увеличивается доля вещества (молекул, атомов, ионов) в поверхностном слое, т. е. в коллоидном (высокоэнергетическом) состоянии. При этом все более и более специфика дисперсных систем. Так, при увеличении дисперсности (раздробленности) возрастает величина удельной поверхности ДС, а также кривизна этой поверхности, что приводит к резкому росту избыточной поверхностной энергии на межфазной поверхности и интенсификации протекающих на ней процессов.

Важно понимать, что гетерогенность является универсальным признаком, поскольку объектом химии поверхностных явлений и дисперсных систем может выступать любая многофазная система (или ее межфазная поверхность), тогда как одна только дисперсность без гетерогенности не может определить принадлежность того или иного объекта к дисперсным системам. Например, истинные растворы формально можно рассматривать как дисперсии молекулярно растворенного вещества в растворителе, однако они не обладают свойством многофазности и, значит, не могут быть отнесены к дисперсным системам.

2.1.3 Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы могут быть классифицированы на виды (группы, классы) различным образом. Рассмотрим основные пять видов классификации дисперсных систем.

В соответствии с *характером взаимодействия* частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды различают *лиофильные* и *лиофобные дисперсные системы.* Первые характеризуются сильным взаимодействием частиц дисперсной фазы дисперсионной среды, вследствие чего термодинамически устойчивы и могут образовываться самопроизвольно ($\Delta G_{обр} < 0$). В лиофобных системах взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды слабое, такие системы термодинамически неустойчивы, и для их получения необходимо затратить некоторую, порой довольно большую, энергию ($\Delta G_{обр} > 0$).

Исходя из *кинетических свойств* дисперсной фазы (по степени свободы, подвижности частиц ДФ), различают *свободнодисперсные и связнодисперсные системы*. В первых частицы ДФ не связаны друг с другом (или с дисперсионной средой) и могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды. К таким системам относятся золи, разбавленные эмульсии, аэрозоли. В связнодисперсных системах частицы дисперсной фазы сильно взаимодействуют друг с другом либо с молекулами дисперсионной среды, в результате чего не могут свободно перемещаться по ее объему. Примерами таких систем являются гели, пасты и высококонцентрированные эмульсии. К связнодисперсным системам относятся также системы, в которых дисперсионная среда характеризуется очень высокой вязкостью, вследствие чего перемещение частиц дисперсной фазы по ее объему затруднено (а на практике почти невозможно). Такими системами являются дисперсные системы с твердой дисперсионной средой (твердые пены, минералы и т. д.).

В зависимости от *агрегатного состояния* дисперсной фазы и дисперсионной среды выделяют девять видов дисперсных систем, обозначаемых в виде дроби, в которой в числителе указывается агрегатное состояние дисперсной фазы (ДФ), а в знаменателе - дисперсионной среды (ДСр): ДФ/ДСр (таблица 1).

По размеру частиц дисперсной фазы различают *грубодисперсные (макрогетерогенные), микродисперсные (микрогетерогенные)* и *ультрамикродисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы.* В первых средний размер частиц дисперсной фазы превышает 10^{-5} м ($a > 10$ мкм), во вторых может изменяться в пределах $10^{-5} – 10^{-7}$ м (0,1 мкм $< a <$ 10 мкм), в третьих составляет $10^{-7} – 10^{-9}$ м (1 нм $< a <$ 100 нм). Таким образом, можно сказать, что грубодисперсные системы содержат частицы миллиметрового размера, микро- дисперсные системы - микрометрового, а ультрамикродисперсные системы - частицы нанометрового размера. Учитывая это, ультра- микродисперсные системы в последнее часто называют *нано-дисперсными* и рассматривают их не только в рамках коллоидной химии, но и в рамках новых дисциплин, последние несколько десятилетий, - *нанохимии, нанофизики* и т. д.

Таблица 1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Агрегатное состояние		Обозначение ДС	Примеры ДС
ДФ	ДСр		
Т	Т	Т/Т	Композиты, минералы,ситаллы, бетон
Ж		Ж/Т	Почвы, грунты
Г		Г/Т	Твердые пены, пористые катализаторы или адсорбенты
Т	Ж	Т/Ж	Суспензии, золи, пасты, гели, пульпы, взвеси
Ж		Ж/Ж	Эмульсии
Г		Г/Ж	Жидкие пены, газовые эмульсии
Т	Г	Т/Г	Пыли, дымы, порошки, твердые аэрозоли
Ж		Ж/Г	Туманы, облака, жидкие аэрозоли
Г		Г/Г	Могут образовываться только при больших давлениях и в ограниченном числе систем

Дисперсность коллоидных частиц (частиц дисперсной фазы) может проявляться в различном *количестве направлений*. Если частички дисперсной системы дисперсны в трех направлениях (капли, пузырьки, твердые частицы), то такие системы называют *трехмернодисперсными* (дисперсность проявляется во всех направлениях, она изотропна). К таким системам относятся коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, а также сферические мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Если частицы дисперсной фазы в одном направлении имеют макроразмеры (протяженны), а в двух других - дисперсны (нити, волокна), то данные системы называют *двумернодисперсными* (дисперсность анизотропна и проявляется только в двух направлениях). Примерами таких систем являются капилляры, пористые тела, цилиндрические мицеллы, а также открытые в последнее время нанотрубки. Если дисперсная фаза дисперсна только в одном направлении, а в двух других макрогетерогенна (пленки, мембраны), то такие системы являются одномернодисперсными (дисперсность анизотропна и проявляется только в одном направлении). К этим системам относятся пленки Лэнгмюра-Блоджетт, тонкие жидкие (или твердые) пленки, адсорбционные слои, а также мицеллы коллоидных поверхностно-активных веществ.

2.2 Поверхностные явления

2.2.1 Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение

Любая гетерогенная система состоит из двух (или более) фаз, разделенных *границей (или поверхностью) раздела фаз*, которую называют также *межфазной поверхностью или,* если одна из фаз является газом, *поверхностным слоем.* Молекулы (атомы, ионы) поверхностного слоя жидких и твердых тел обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами (атомами, ионами), раположенными в объеме (внутри) фазы вследствие

нескомпенсированности молекулярных сил, действующих на молекулы поверхностного слоя. Поверхностная энергия (G_s) является частью общей энергии системы (G):

$$G = G_v + G_s$$

где G_v - энергия объема фазы.

Если поверхность раздела фаз не является высокоразвитой, величина G_s мала по сравнению с G_v и ею можно пренебречь:

$$G \approx G_v$$

при этом свойства материала, объекта (жидкости или твердого тела) определяются главным образом свойствами объема фазы.

В случае высокоразвитой поверхности радел большая часть молекул (атомов, ионов) объекта находится в поверхностном слое, при этом величина G_v мала по сравнению с G_s

$$G \approx Gs$$

и свойства жидкой или твердой фаз будут опредедятся преимущественно свойствами поверхностаого слоя.

Рассмотрим межфазную поверхность (поверхностный слой) «жидкость - газ». Состояние молекул вещества в поверхностном слое и внутри (в глубине) фазы; различно. Молекула, находящаяся в объеме жидкости окружена такими же молекулами, поэтому результирующая молекулярных сил, которые действуют на нее, равна нулю. Для молекул поверхностного слоя равнодействующая молекулярных сил (F) не равна нулю (рис. 1) и направлена в сторону жидкости (в общем случае с сторону той фазы, с которой молекулы поверхностного слоя взаимодействуют сильнее). Поверхностный слой вследствие нескомпенсированности молекулярных сил обладает *избыточной поверхностной энергией*», мерой которой является *поверхностное натяжение*.

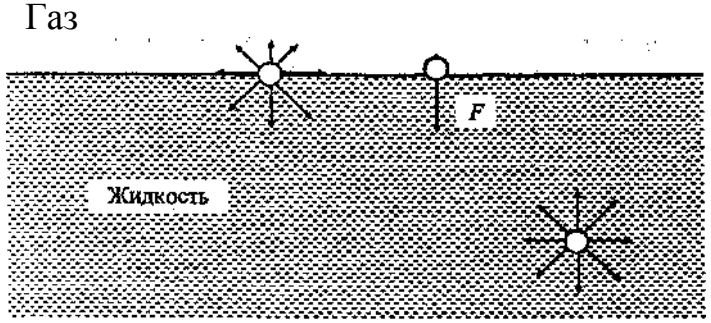


Рисунок 1 - Схема межмолекулярных взаимодействий в объеме жидкости и на поверхности раздела фаз «жидкость - газ»

Для индивидуальных жидкостей *поверхностное натяжение* (σ) представляет собой удельную поверхностную энергию Гиббса, т. е. энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности при p, T = const:

$$\sigma = \frac{G_s}{S} \qquad (1)$$

где σ - поверхностное натяжение, Дж • м$^{-2}$; Gs - поверхностная энергия Гиббса, Дж;
S- площадь поверхности раздела фаз, м^2

Поверхностная энергия Гиббса чистой жидкости при p, T = const равна:

$$G_s = \sigma \cdot S$$

Рассматривая G_s как функцию поверхного натяжения (σ) и площади поверхностного слоя (S):

$$G_s = f(\sigma, S),$$

ее полный дифференциал можно записать в виде

$$dG_s = \sigma dS + S d\sigma$$

Если σ = const, то последнее уравнение имеет следующий вид:

$$dG_s = \sigma dS \qquad (2)$$

Из формулы (3) вытекает еще одно определение σ:

$$\sigma = \frac{dG_s}{dS} \qquad (3)$$

Или в общем виде

$$\sigma = \left(\frac{dG_s}{dS} \right)_{p,T,n_i} \qquad (4)$$

Как видно из (4), *поверхностное натяжение* (σ) представляет собой бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса системы (dG_s) в результате изменения площади поверхности раздела фаз на бесконечно малую величину (dS) при постоянных давлении, температуре и количествах молей всех составляющих систему веществ (n_i).

Поскольку в обратимых изобарно-изотермических процессах убыль энергии Гиббса равна максимальной полезной работе, т. е.

$$-dG_s = \delta A$$

где А – максимальная полезная работа
то элементарная работа по созданию новой поверхности dS равна:

$$\delta A = -\sigma dS$$

где знак «–» указывает на то, что работа совершается над системой. Тогда

$$Á = -\sigma S \qquad (5)$$

Из (4) *поверхностное натяжение* можно представить как работу, которая закачивается на образование единиц площади поверхности раздела фаз при *p,* T - const.

Поверхностное натяжение можно определить также как силу, стягивающую гипотетическую пленку на поверхности жидкости и препятствующую ее растеканию (рис. 2). Таким образом, поверхностное натяжение (σ) - это сила (F), которая направлена тангенциально (по касательной) поверхности раздела фаз и приходится на единицу длины периметра (L), ограничивающего эту поверхность:

$$\sigma = \frac{F}{L} \qquad (6)$$

При таком способе определения размерность поверхностного натяжения $[\sigma] = Н \cdot м^{-1} = = Дж \cdot м^{-2}$ ($Н = Дж \cdot м^{-1}$).

Величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость – газ» зависит от многих факторов

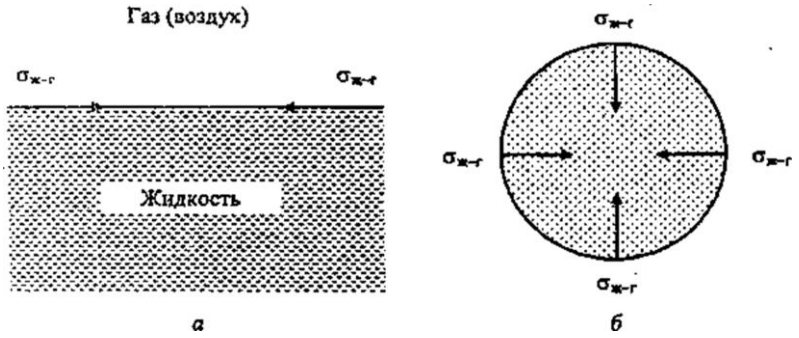


Рисунок 2 - К силовому определению поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость - газ»: *а* - вид сбоку; *б* - вид сверху

Природа жидкости, чем интенсивнее межмолекулярное взаимодействие в жидкости, тем больше величина поверхностного натяжения. Поэтому *а* полярных жидкостей выше, чем неполярных (таблица 2).

Таблица 2 - Поверхностное натяжение чистых жидкостей на границе с воздухом (Т = 293 К)

Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Дж • $м^{-2}$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3$, Дж • м"^{2}
Гексан	18,5	Октан	21,8
Этиловый спирт	21,6	Этиленгликоль	46,7 ,
Хлороформ	27,1	Глицерин	66,0
Анилин	28,9	Вода	72,7
Бензол	42,9	Ртуть	485

Температура. При повышении температуры поверхностное натяжение чистых жидкостей понижается (зависимость $\sigma = f(T)$ близка к линейной (рис. 3), что обусловлено уменьшением интенсивности сил межмолекулярного взаимодействия. При критической температуре ($T_{кр}$) свойства находящихся в равновесии жидкости и газа становятся неразличимыми, граница раздела фаз «жидкость - газ» исчезает, а поверхностное натяжение становится равным нулю.

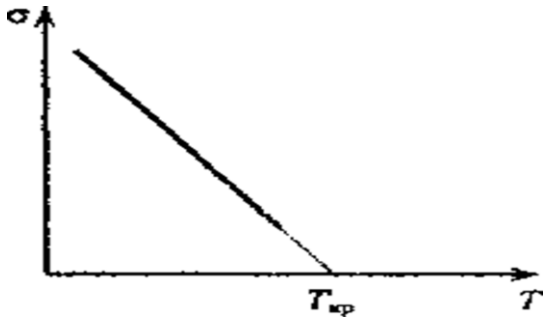


Рисунок 3 - Температурная зависимость поверхностного натяжения чистых жидкостей ($T_{кр}$ - критическая температура)

Природа растворенного вещества. При добавлении к жидкости какого-либо вещества ее поверхностное натяжение может изменяться в зависимости от природы растворенного вещества и его концентрации в растворе.

На поверхностях раздела фаз «жидкость - газ» и «жидкость - жидкость» равновесие устанавливается достаточно быстро. Поверхности твердых тел (поверхности раздела фаз «твердое тело - газ», «твердое тело - жидкость») обычно неравновесны, поэтому для них понятие поверхностного натяжения практически не используют. Иными словами, при обсуждении жидкостей говорят как о поверхно энергии, так и о поверхноснном натяжении (это не одно и то же),а при описании твёрдых тел - как правило, только о поверхностной энергии.

2.2.2 Изотермы поверхностного натяжения водных растворов. Уравнение Шишковского

Рассмотрим истинный двухкомпонентный раствор, состоящий из полярного растворителя (H_20) и растворенного вещества. Графическую зависимость поверхностного натяжения (от) от концентрации растворенного вещества (с) при T = const называют *изотермой поверхностного натяжения*. Виды изотерм поверхностного натяжения водных растворов представлены на рис. 4

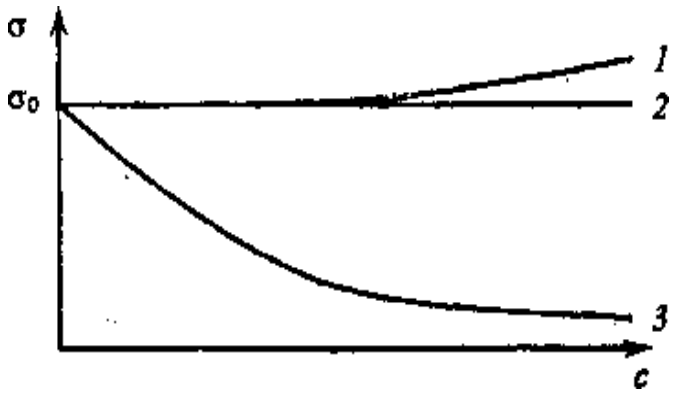


Рисунок 4 - Зависимость σ =*f*(c) для водных растворов различных веществ (σ_0 - поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O)):
1 - ПИВ; 2-ПНВ; 3 -ПАВ

Кривая 1 характерна для водных растворов неорганических кислот, оснований и солей, которые в воде практически полностью диссоциируют на ионы (HCI, H_2S0_4, NaOH, КОН, NaCl, $MgS0_4$ и др.). Поскольку энергия взаимодействия между молекулами воды и ионами намного- выше, чем между молекулами воды ($E_{H_2O-ион} \rangle E_{H_2O-H_2O}$), то ионы этих соединений хорошо гидратируются. в результате концентрация ионов в объеме ($c_{об}$) больше, чем их концентрация в поверхностном слое ($c_{пов}$). Для таких веществ $\sigma_{в-ва} \rangle \sigma_{H_2O}$ поэтому с ростом концентрации растворенного вещества $\sigma_{р-ра}$ увеличивается (σa/dc > O), Вещества, повышающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-инактивными* (ПИВ).

Линия 2 характерна для растворов веществ, молекулы которых взаимодействует с молекулами воды примерно с такой же интенсивностью, как и молекулы вода друг с другом ($E_{H_2O-ион} \approx E_{H_2O-H_2O}$).

Молекулы этих веществ равномерно распределяются между поверхностным слоем и объемом фазы раствора (dσ/dc ≈ O). Примером таких веществ являются сахара (например, сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ или глюкоза $C_бH_{12}O_б$). Вещества, не влияющие на поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-неактивными* (ПНВ).

Кривая 3 характерна для органических веществ, молекулы которых имеют дифильное строение, т; е. состоят из полярной и неполярной частей. Схематически такие молекулы изображают в виде о, где о - полярная часть, а— -неполярная часть молекулы.

В качестве полярных (гидрофильных) частей молекул могут выступать группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом: -COOH, -OH, $-NH_2$, $-NO_2$ и т, д. При растворении таких веществ в воде неполярные части молекул будут «выталкиваться» полярными молекулами растворителя (H_2O) на поверхность. Большинство «дифильных» молекул растворенного вещества сосредотачивается на поверхности раздела фаз.

Поскольку $\sigma_{в-ва} \rangle \sigma_{H_2O}$, то поверхностное натяжение раствора с ростом концентрации растворенного вещества уменьшается (σa/dc ‹ 0). Вещества , понижающие поверхностное натяжение растворителя, называют *поверхностно-*

активными (ПАВ) Примерами таких веществ по отношению к воде являются спирты (этанол C_2H_5OH, пропанол C_3H_7OH, бутанол C_4H_9OH), органические кислоты (уксусная кислота GH_3COOH, лимонная кислота $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$), амины (анилин $C_6H_5NH_2$) и многие другие вещества.

Рассмотрим более подробно изотерму поверхностного натяжения водного раствора ПАВ (рис. 4, кривая 3), которую можно условно разбить на три области (рис. 5).

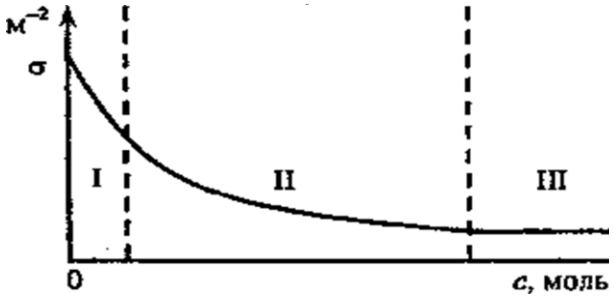


Рисунок 5 - Зависимость $\sigma = f(c)$ для водного раствора ПАВ (σ_o - поверхностное натяжение чистого растворителя (H_2O))

Область I - при малых концентрациях ПАВ *практически* все его молекулы находятся в поверхностном слое и располагаются в нем «плашмя» (рис. 6, *а)*. В этом случае мы имеем линейную зависимость $\sigma = f(c)$

$$\sigma = \sigma_0 - \text{const} \qquad (7)$$

Область II - при средних концентрациях степень заполнения поверхности молекулами ПАВ увеличивается (рис. 6 б), а зависимость $\sigma = f(c)$ не является линейной и описывается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac) \qquad (8)$$

где *B* - постоянная для одного гомологического ряда ПАВ, величина которой определяется природой полярной части; *A* - постоянная, численное значение которой возрастает при увеличении длины цепи углеводородного радикала.

Постоянная *B* может быть рассчитана по формуле

$$B = \frac{RT}{S_0 N_A} \qquad (9)$$

где *R* - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж • моль-1 • $К^{-1}$; Т - абсолютная температура, К; *So*- площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, $м^2$; NA - число Авогадро, равное $6{,}022 \cdot 10^{23}$ $моль^{-1}$.

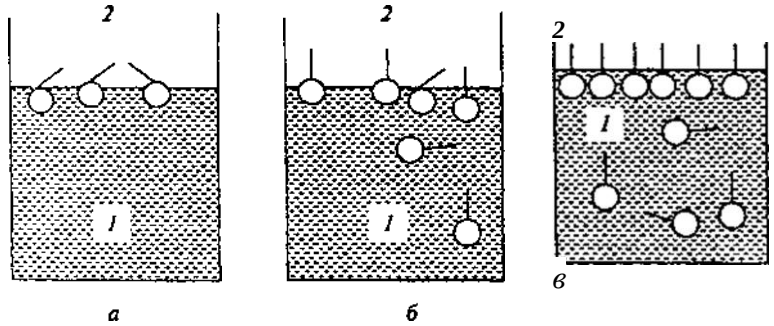


Рисунок 6 - Схема образования поверхностного слоя молекулами «дифильного» вещества на границе между полярной жидкостью (1) и газом (2) для различных концентраций ПАВ: $c_а < Cб < c_в$

Область III - при больших концентрациях молекулы ПАВ занимают всю поверхность раздела фаз, поэтому водный поверхностный слой заменяется углеводородным монослоем - «частокол Лэнгмюра» (рис. 2.б, в) В этой области натяжение раствора не зависит от концентрации ПАВ, т.е.

$$\sigma = \sigma_o - \text{const} \qquad (10)$$

2.2.3 Поверхностная активность поверхностно-активных веществ. Правило Траубе – Дюкло

Количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя служит *поверхностная активность*:

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to 0} \qquad (11)$$

Чтобы оценивать только влияние природы ПАВ на его способность снижать σ_0 и исключить влияние концентраци, производную $d\sigma/dc$ определяют при $c \to 0$ (рис. 7). Для графического определения *g* к изотерме поверхностного натяжения проводят касательную *(АК)* в точке *А* при значении концентрации с = 0. Производная $(d\sigma/dc)_{c\to o}$ = tgα (где α - угол наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс):

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c\to o} = -tg\alpha = tg\beta = \frac{m}{n} \qquad (12)$$

где *m* - численное значение величины отрезка *АО* (Дж • м$^{-2}$); п - численное значение величины отрезка *ОК* (моль • л$^{-1}$).

Поверхностная активность (g) связана с постоянными уравнения Щишковского (8) соотношением

$$g = AB \qquad (13)$$

Для растворов ПАВ в полярных растворителях при комнатной температуре выполняется *правило Дюкло – Траубе:*. поверхностная активность ПАВ одного гомологического ряда при увеличении длины углеводородного радикала на группу -CH_2- возрастает в 3,2 (3-3,5) раза.

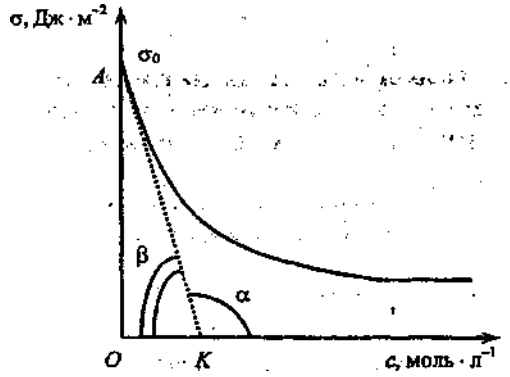


Рисунок 7 - Графический метод определения поверхностной активности ПАВ

Для двух соседних членов гомологического ряда ПАВ при T = const имеем:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3{,}2 \qquad (14)$$

где n - число -CH_2-групп в молекуле ПАВ.

Если длина углеводородных радикалов двух членов, гомологического ряда различается на m групп -CH_2-, то вместо выражения (2.14) получаем соотношение

$$\frac{g_{n+m}}{g_n} = 3{,}2^m \qquad (15)$$

Экспериментально также установлено, что для растворов ПАВ Одного гомологического ряда, имеющих *одинаковое значение поверхностного натяжения,* соотношение концентраций должно быть следующим

$$\frac{c_n}{c_{n+m}} = 3{,}2^m \qquad (16)$$

Выражения (14)-(16) справедливы для полярных растворителей и при комнатной температуре. Для органических (неполярных) растворителей наблюдается *обращение правила Дюкло - Траубе*: поверхностная активность снижается при увеличении длины углеводородного радикала.

2.2.4 Адгезия, аутогезия и когезия. Уравнение Дюпре

Под адгезией понимают взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями двух конденсированных (жидких или твердых) фаз различной природы. Силы взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз называют *силами адгезии*, Более плотную из участвующих в адгезионном контакте фаз называют *субстрат*, менее плотную - *адгезив* (адгезив - то вещество, которое наносится на субстрат) В зависимости от вида адгезива различают адгезию жидкости, упруговязкопластических масс, пленок и частиц.

Адгезии сопутствуют явления аутогезии и когезии. *Аутогезия* представляет собой связь между однородными конденсированными телами при их молекулярном контакте (взаимодействие частиц какого-либо материала с поверхностью из того же материала; аутогезия представляет собой частный случай адгезии: при адгезии и аутогезии сохраняется граница раздела между телами).

Под *когезией* понимают взаимодействие молекул, внутри одной конденсированной фазы, т. е. когезия - это внутрифазное явление. Силы сцепления молекулами внутри конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) называют *силами когезии (аттракции)*.

Количественной характеристикой адгезионных и когезионных сил является работа адгезии и когезии соответственно.

Работа когезии равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади (рис. 8)

Поскольку при этом образуется поверхность,, которая в 2 раза превышает

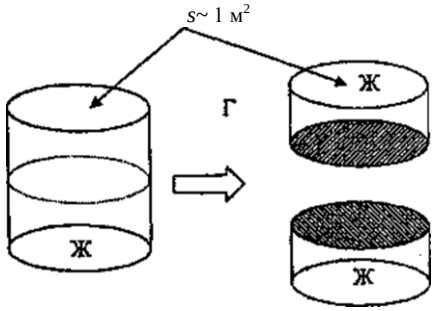


Рисунок 8 - К определению работы когезии

разрываемую, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения разрываемой конденсированной фазы (жидкоста или твердого тела) на грании с воздухом:

$$W_{ког} = 2\sigma_{ж\cdot г},\ W_{mr} = 2\sigma_{т\text{-}г},\ [W_{тог}] = Дж \cdot м^{-2} \qquad (17)$$

Работа когезии тем больше, чем выше полярность вещества, и уменьшается с ростом температуры (для жидкостей – линейно)

Полная работа когезии ($W^*_{ког}$), характеризующая энергию, которая затрачивается на разрыв тела по площади сечения S, определяется по формуле

$$W^*_{ког} = W_{ког}S,\ [W^*_{ког}] = \text{Дж} \qquad (18)$$

Для идеального (бездефектного) твердого тела (ИТТ) работа когезии представляет собой прочность тела на разрыв (обратимый), или *когезионную прочность* ($Ж_{к.п}$). Когезионная прочность реальных (дефектных) твердых тел (РТТ) из-за наличия дефектов в их структуре в десятки и сотни раз меньше работы когезии:

$$W_{к.п} = W^*_{ког}(\text{ИТТ}),\ W_{к.п.} \langle\langle W^*_{ког}(\text{РТТ}),\ [W_{к.п.}] = \text{Дж} \qquad (19)$$

Работа адгезии равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв адгезионного контакта единичной площади (рис. 9)

Другими словами, это работа, затрачиваемая на преодоление сил взаимодействия между молекулами двух различных конденсированных фаз, приводящая к образованию двух новых поверхностей раздела фаз единичной площади:

$$W_{адг} = \sigma_{ж\text{-}г} + \sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{т\text{-}ж},\ [W_{адг}] = \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2} \qquad (20)$$

Уравнение (3.20) называют *уравнением Дюпре.*

Работа адгезии тем больше, чем выше полярность участников *j* адгезионного контакта и чем ближе они по природе. При повышении температуры работа адгезии увеличивается. Полная работа адгезии ($W^*_{адг}$) характеризующая энергию, которая затрачивается на разрыв адгезионного контакта площадью *S*, рассчитывается по формуле

$$W^*_{адг} = W_{адг}S,\ \left[W^*_{адг}\right] = \text{Дж} \qquad (21)$$

От работы адгезии следует отличать_адгезионную прочность ($W_{а.п.}$), т.е. работу, затрачиваемую на разрушение реального адгезионного соединения. В адгезионную прочность помимо работы разрыва межмолекулярных связей

($W^*_{адг}$) входит работа, затрачиваемая на деформацию компонентов адгезионного контакта ($W_{деф}$):

$$W_{а.п.} = W^*_{адг} + W_{деф},\ [W_{а.п.}] = \text{Дж} \qquad (22)$$

Для реальных адгезионных соединений работа деформации в несколько раз больше самой работы адгезии:

$$W^{*}_{адг} \langle W_{деф}$$

При оценке адгезионной прочности контакта «адгезив - субстрат» необходимо принимать во внимание природу адгезива. При расчете полной работы адгезии ($W^{*}_{адг}$) и адгезионной прочности ($W_{а.п.}$), (формулы (21), (22)) зачастую вместо площади реального адгезионного контакта (S^{*}), определить которую довольно сложно, используют площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив (5).

Рисунок 10 - Адгезия жидкости, пленки и частиц:
S* - площадь реального адгезионного контакта;
5- площадь поверхности субстрата, на которую нанесен адгезив

Как видно из рис. 3.10, при адгезии жидкости эти величины одинаковы (S* = S);.при адгезии твердых пленок площадь адгезионного контакта меньше площади субстрата (S* < S), причем различие возрастает при увеличении толщины пленки; в случае, когда адгезив наносится в виде частиц (порошки ит.д.), площадь адгезионного контакта составляет очень малую долю от поверхности субстрата *(*S* << S). Чтобы увеличить величину (и тем самым $W_{а.п}$), на практике на поверхность .субстрата адгезив наносят в виде жидкой или упруговязкопластической массы, которая отверждается и превращается в твердую пленку по мере испарения растворителя (разбавителя).

2.2.5 Смачивание и растекание жидкости. Закон Юнга. Правило Антонова

Смачивание представляет собой адезионное взаимодействие двух конденсированных фаз в присутствии третьей, чаще всего газообразной, фазы. Иным способом смачивание можно определить как поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым телом или другой жидкостью при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз.

Основной количественной характеристикой смачивания является *угол смачивания* (Θ), который представляет собой угол между касательной, проведений к поверхности жидкости в точке соприкосновения трех фаз, и смоченной поверхностью (твердого или жидкого тела). В зависимости от величины угла смачивания различают следующие явления:

1) если Θ = 0°, то происходит *полное смачивание*, называемое также *растеканием;*
2) если 0° < Θ < 90°, то имеет место смачивание (рис. 11, а);
3) если Θ = 90°, то говорят о *нейтральном смачивании*;

4) если 90° < Θ < 180°, то наблюдается *ограниченное смачивание* или *несмачивание* (рис. 11, б);

5) если Θ = 180°, то имеет место *полное несмачивание*.

Выведем соотношение между значениями поверхностного натяжения на границах раздела контактирующих фаз и углом смачивания (Θ). В точке О три силы - $\sigma_{т\text{-}г}$, $\sigma_{т\cdot ж}$, $\sigma_{ж\cdot г}$, (см. определение поверхностного натяжения рис. 12).

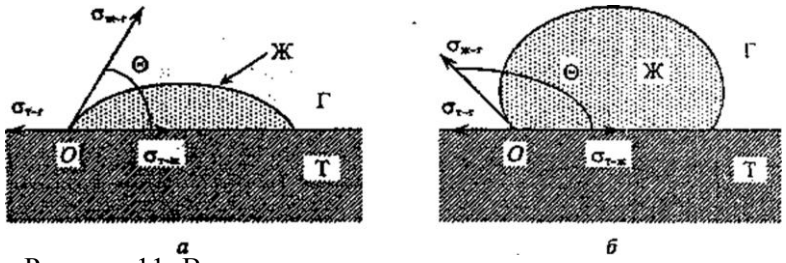


Рисунок 11- Вид капли жидкости на поверхности твердого тела: *а* - жидкость смачивает твердое тело; *б* - жидкость не смачивает твердое тело

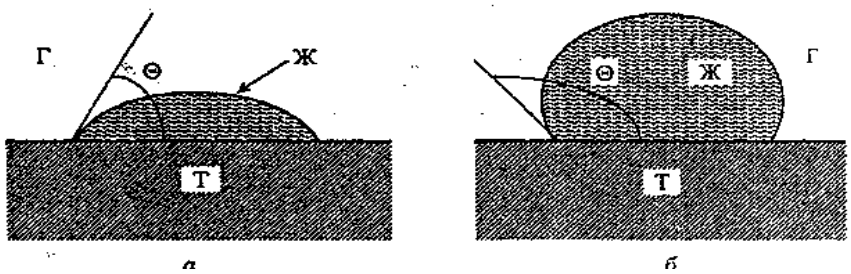


Рисунок 12 - К выводу уравнения Юнга: *а* - смачивание; б - несмачивание

$\sigma_{ж\cdot г}$ – сила, направленная по касательной к поверхности раздела фаз «жидкость - газ»;

$\sigma_{т\cdot ж}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело - жидкость», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли;

$\sigma_{т\text{-}г}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело - газ», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «твердое тело - жидкость».

В состоянии равновесия между $\sigma_{т\text{-}г}$, $\sigma_{т\cdot ж}$, $\sigma_{ж\cdot г}$, в случае смачивания или несмачивания соблюдаются соотношения (23) или (24)

$$\sigma_{т\text{-}г} = \sigma_{т\cdot ж} + \sigma_{ж\cdot г} \cos \Theta \qquad (23)$$

$$\sigma_{т\text{-}г}, + \sigma_{ж\cdot г} \cos (180 - \Theta) = \sigma_{т\cdot ж}, \qquad (24)$$

Выразив из (23), (24) cos Θ, получим выражение

$$\cos\Theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} \qquad (25)$$

которое называют *уравнением Юнга*.

Из уравнения Юнга следует, что характер смачивания определяется соотношением между величинами $\sigma_{т\text{-}г}$ и $\sigma_{т\cdot ж}$, а также величиной $\sigma_{ж\cdot г,}$ а именно:

- если $\sigma_{т\text{-}г} > \sigma_{т\cdot ж}$, то $\cos\Theta > 0$ и $\Theta < 90°$; жидкость смачивает поверхность твердого тела;

- если $\sigma_{т\text{-}г} > \sigma_{т\cdot ж}$, то $\cos\Theta = 0$ и $\Theta = 90°$; наблюдается нейтральное смачивание;

- если $\sigma_{т\text{-}г} > \sigma_{т\cdot ж}$, то $\cos\Theta < 0$ и $\Theta > 90°$; жидкость не смачивает поверхность твердого тела;

чем меньше величина $\sigma_{ж\cdot г}$ тем больше величина $\cos\Theta$ и тем лучше жидкость смачивает поверхность твердого тела.

Величин угла смачиваниязависит от природы контактирующих фаз и температуры. При увеличении температуры угол сма- чивания уменьшается, что определяется, главным образом, температурной зависимостью поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость - газ». Природа контактирующих фаз влияет на величину Θ сложным образом.

Согласно приближенному правилу, лучше смачивает поверхность та жидкость, которая по природе (полярности) ближе к смачиваемой поверхности и имеет меньшее поверхностное натяжение.

Все поверхности можно условно разбить на две группы: *гидрофильные (олеофобные),* .которые хорошо смачиваются полярными (например, водой H2O) и не смачиваются неполярными жидкостями (например, маслом или бензолом C_6H_6) и олеофильные (*гидрофобные*), которые хорошо смачиваются неполярными (например, маслом или бензолом СЛЦ кгне смачиваются полярными жидкостями (например, водой $H_2$0).

Гидрофильной является повершость оксидов, гидроксидов, силикатов, карбонатов и многих других минералов. Эти материалы хорошо смачиваются водой. Олеофильной считается поверхность многих пластмасс (полиэтилен (-CH_2-)$_m$, полистирол), а также сульфидов металлов. Такие материалы хорошо смачиваются маслами и бензином.

Для нахождения $W_{адг}$ уравнение Дюпре в виде (20) не используют, поскольку экспериментальное определение величин $\sigma_{т\text{-}г}$ и $\sigma_{т\cdot ж}$ затруднено. Поэтому выражение преобразуют, используя уравнение Юнга (25). Для этого формулу (20) представляют в виде

$$W_{адг} = (\sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{т\cdot ж}) + \sigma_{ж\cdot г}$$

и подставляют в нее выражение $(\sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{т\cdot ж})$ из (25):

$$W_{адг} = \sigma_{ж\cdot г}\ (1 + \cos\Theta) \qquad (26)$$

Формулу (26) называют уравнением Дюпре-Юнга. Из этого уравнения следует, что, чем меньше угол смачивания (Θ), тем больше работа адгезии

одной и той же жидкости по отношению к различным твердым поверхностям. Например, угол смачивания водой поверхности фторопласта составляет 106°, $\sigma_{H_2O} = 72 \cdot 10^{-3}$ Дж • $М^{-2}$ при 298 К. Из уравнения (26) получим работу адгезии, равную $52{,}2 \cdot 10^{-3}$ Дж $\cdot$ $м^{-2}$ ($\cos \Theta = -0{,}276$). Угол смачивания водой поверхности кварца составляет 0°, а работа адгезии воды к кварцу равна $144 \cdot 10^{-3}$ Дж $\cdot$ $м^{-2}$ ($\cos \Theta = 1$).

Подставив в уравнение (26) формулу (17), получим еще одну форму записи уравнения Дюпре - Юнга:

$$W_{адг} = \frac{W_{ког}}{2}(1 + \cos\Theta) \qquad (27)$$

Проанализируем уравнение (27):

1) полное смачивание (растекание), $\Theta = 0°$, $\cos \Theta = 1$ и $W_{адг} = W_{ког}$;
2) смачивание, $0° < \Theta < 90°$, $0 < \cos \Theta < 1$, $W_{ког}/2 < W_{адг;}$
3) несмачивание, $90° < \Theta < 180°$, $-1 < \cos \Theta < 0$, $W_{адг} < W_{ког}/2$.

Превышение работы адгезии над работой когезии характеризуется *коэффициентом растекания по Гаркинсу:*

$$f = W_{адг} - W_{ког} = \sigma_{т\text{-}г} - \sigma_{т\cdot ж} - \sigma_{ж\cdot г}, [f] = Дж \cdot м^{-2} \qquad (28)$$

Согласно правилу Антонова, поверхностное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидкостей приблизительно равно разности между поверхностными натяжениями этих жидкостей на границе с газом:

$$\sigma^{нас}_{ж_1-ж_2} = \sigma^{нас}_{ж_2-г} - \sigma^{нас}_{ж_1-г} \qquad (29)$$

В выражении (29) $\sigma^{нас}_{ж_2-г}$ - поверхностное натяжение более полярной жидкости.

Ратекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением является одним из проявлений *эффекта Марангони* под которым понимают движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Иными словами, эффект Марангони заключается в переносе вещества из объема жидкой фазы, стимулированном *gradσ.*

2.2.6 Смачивание реальных твердых тел. Модификация свойств поверхностей при помощи поверхностно-активных веществ

При смачивании реальных твердых тел необходимо учитывать неизбежную шероховатость поверхности этих тел. Шероховатость характеризует микрорельеф поверхности твердого тела, т. е. наличие впадин, выступов и прочих дефектов на этой поверхности. Количественно шероховатость характеризуют при помощи *коэффициента шероховатости* ($К_ш$) , который представляет собой отношение фактической площади поверхности (с учетом площади выступов, впадин и т.д.) (S^*) к площади проекции поверхности на горизонтальную плоскость (S):

$$К_{ш} = \frac{S^*}{S} \qquad (30)$$

Величина коэффициента шероховатости всегда больше единицы ($К_{ш} > 1$). Поверхность металлов даже после их шлифовки характеризуется величиной $К_{ш}$ = 1,005-1,010.

Величины углов смачивания жидкостью гладкой (Θ) и шероховатой поверхности ($Θ_{ш}$) связаны *уравнением Венцеля –Дерягина*.

$$К_{ш} = \frac{\cos Θ_{ш}}{\cos Θ} \qquad (31)$$

Поскольку ($К_{ш} > 1$), то $|\cos Θ_{ш}| > |\cos Θ|$. При смачивании ($Θ < 90°$, $\cos Θ > 0$) $\cos Θ_{ш} > \cos Θ$, $Θ_{ш} < Θ$, поэтому шероховатость увеличивает смачиваемость; при несмачивании ($Θ > 90°$, $\cos Θ < 0$) $\cos Θ_{ш} < \cos Θ$, $Θ_{ш} > Θ$, поэтому шероховатость усиливает несма- чиваемость. Иначе говоря, при увеличении степени развитости смачиваемой поверхности происходит усиление процессов смачивания или несмачивания жидкостью этой поверхности.

На практике часто возникает проблема, связанная с изменением природы поверхности, материала без изменения свойств объема этого материала. Иными словами, иногда есть необходимостъ сделатъ поверхность полярного материала (керамика, древесина и т. д.), являющегося гидрофильным (смачиваемым водой), гидрофобной (не смачиваемой водой). И наоборот, порой нужно, чтобы поверхность неполярного материала (полиэтилен, полистирол и т. д.), являющегося олеофильным (смачиваемым маслом), сделать олеофобной (не смачиваемой маслом). В первом случае говорят о *гидрофобизации* (*олеофилизации*), а во втором - о *гидрофилизации (олеофобизации)* поверхности.

Существует два основных способа изменения природы поверхности материала - *адгезионная или адсорбционная лиофилизаиия (лиофобизаиия)*. При адгезионной лиофилизации) на поверхность материала наносят слой адгезива, который образует прочный адгезионный контакт с поверхностью материала, но обладает другими поверхностными характеристиками (рис. 13). Примерами адгезионной гидрофобизации могут служитъ покраска древесины масляными или эмалевыми (алкидными) красками, а также воронение стали.

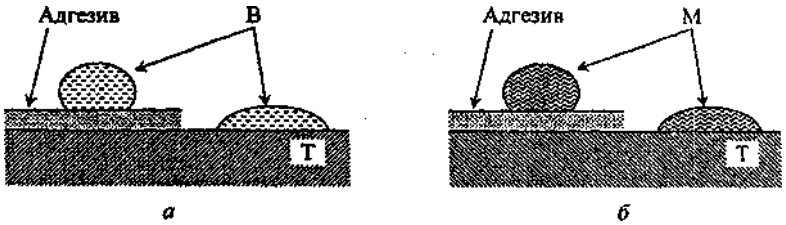


Рисунок 3.13 - Адгезионная гидрофобизация (я) и гидрофилизация (б) поверхности:
В (вода) - полярная жидкость; М (масло) - неполярная жидкость

При адсорбционной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала тем или иным способом наносят ПАВ, которое образует на поверхности этого материала мономолекулярный слой. Молекулы ПАВ определенным образом ориентируются на твердой поверхности, поэтому результатом адсорбции ПАВ является изменение природы поверхности.

2.3 Капиллярные явления

2.3.1 Кривизна межфазной поверхности.Избыточное давление.Уравнение Лапласа

Поверхность раздела фаз на практике часто бывает не плоской, а искривленной. Рассмотрим влияние кривизны поверхности, разделяющей две несмешивающиеся жидкости, на величину их внутреннего давления. Пусть изначально плоская поверхность искривляется, объем одной фазы увеличивается ($dV_1 > 0$), а второй — уменьшается ($dV_2 > < 0$), причем, если объем всей системы неизменен (V =const), то dV1-dV_2. Если процесс протекает при постоянной температуре и не сопровождается изменением количества молей компонентов системы, то выражение для полного дифференциала энергии Гельмгольца системы имеет вид

$$dF=-p_1dV_1-p_2dV_2+\sigma dS \qquad (1)$$

где p_1, p_2 — внутренние давления в фазах 1 и 2 соответственно; σ — поверхностное натяжение; dS — изменение площади поверхности раздела фаз.

В состоянии равновесия dF= 0, поэтому из предыдущего выражения можно получить уравнение (закон) Лапласа:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma \cdot \frac{dS}{dV} \qquad (2)$$

характеризующее избыток давления со стороны выпуклой поверхности. Параметр dS/dV в этом уравнении называют кривизной поверхности, при этом считается, хто поверхность имеет положительную кривизну (dS/dV > 0), если она выпукла (центр кривизнынаходится под поверхностью), и отрицательную кривизну (dS/dV <0), если она вогнута (центр кривизны расположен над поверхностью).

Если искривленная поверхность имеет сферическую форму, то параметр dS/dV для такой поверхности принимает значение 2 / r, где r - радиус кривизны поверхности.

Уравнение Лапласа для такой поверхности имеет следующий вид:

$$\Delta p = \pm 2\sigma / r \qquad (3)$$

где знак «+» записан для выпуклой, а знак «—» — для вогнутой поверхности.

Избыточное (дополнительное) давление (Δp) всегда направлено к центру кривизны поверхности. Как видно из закона Лапласа, влияние кривизны поверхности на избыточное давление тем больше, чем сильнее поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Если давление в одной из контактирующих фаз можно поддерживать постоянным (например, атмосферное давление в воздушной фазе), то разность давлений (Δp) будет характеризовать изменение давления в конденсированной фазе, поверхность которой имеет кривизну с радиусом кривизны (r), по сравнению с давлением в такой же фазе, поверхность которой имеет плоскую форму (ровная поверхность, радиус кривизны $r = \infty$):

$$\Delta p = p_r - p_\infty = = \pm 2\sigma / r \qquad (4)$$

Таким образом, давление под выпуклой поверхностью больше, а под вогнутой — меньше, чем под плоской, причем разность давлений будет тем больше, чем сильнее кривизна поверхности (положительная или отрицательная).

Поскольку искривление поверхности жидкости наиболее сильно выражено в узких протяженных сосудах, называемых капиллярами, оно (искривление поверхности) обусловливает протекание различных так называемых капиллярных явлений, к которым относятся капиллярное поднятие (или опускание) жидкости, капиллярная конденсация и ряд других явлений.

2.3.2 Капиллярное явления. Уравнение Жюрена.

Капиллярные явления - это поверхностные явления, происходящие на границе раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Они наблюдаются в узких сосудах (капиллярах, капиллярно-пористых телах), которые содержат жидкость и у которых расстояние между стенками очень мало. Поведение жидкости в капилляре зависит от природы жидкости и материала капилляра, т.е. от величины угла смачивания. Согласно уравнению Юнга, величина угла смачивания определяется соотношением величин $\sigma_{т\text{-}г}$ и $\sigma_{т\text{-}ж}$. Если $\sigma_{т\text{-}г} > \sigma_{т\text{-}ж}$ то $\Theta < 90°$, жидкость ($Ж_1$) смачивает стенки капилляра и образуется вогнутая поверхность (поверхность с отрицательной кривизной). Жидкость в капилляре поднимается на высоту h_1 (рис. 1, а). Если $\sigma_{т\text{-}г} < \sigma_{т\text{-}ж}$ то $\Theta > 90°$, жидкость ($Ж_2$) не смачивает стенки капилляра. Образуется выпуклая поверхность (поверхность с положительной кривизной). Жидкость в капилляре опускается на высоту h_2 (рис. 1, б).

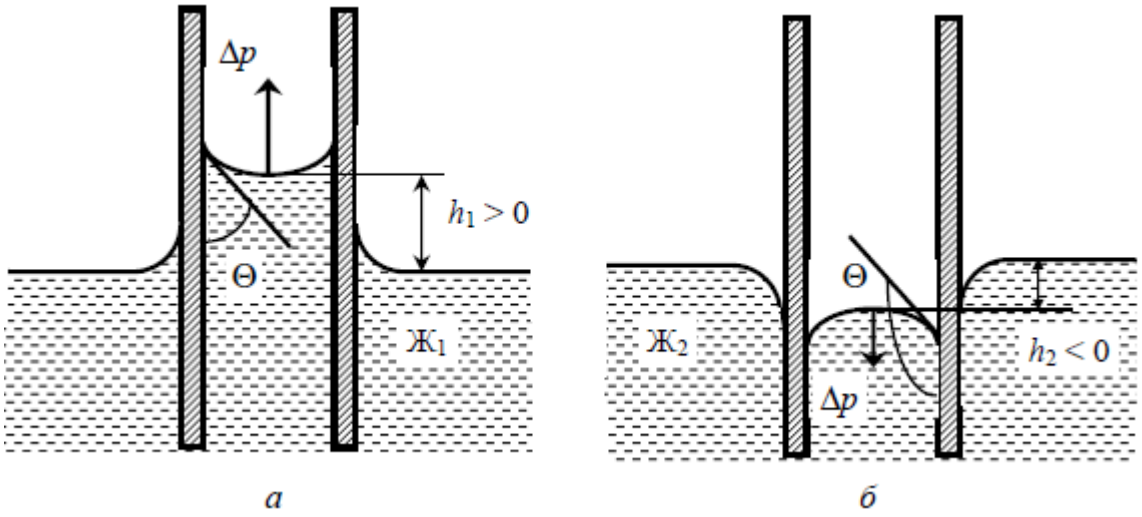


Рисунок 1 - Изменение уровня жидкости в капилляре в случае смачивания (а) и несмачивания (6) стенок капилляра жидкостью

Искривление поверхности жидкости в капилляре вызывает изменение сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое и, как следствие, изменение величины равнодействующей молекулярных сил. При этом происходит изменение внутреннего давления жидкости на величину Δp, называемую капиллярным давлением и рассчитываемую по уравнению Лапласа:

$$\Delta p=(2\ \sigma_{ж\text{-}г})/r \qquad (4)$$

где r радиус кривизны сферической поверхности жидкости.

Если жидкость смачивает стенки капилляра, то ее внутреннее давление под вогнутой поверхностью уменьшается на величину Δp по сравнению с давлением под плоской поверхностью. Если жидкость не смачивает стенки капилляра, то ее внутреннее давление увеличивается на величину Δp. Поэтому Δp всегда уаправлено к центру кривизны жидкости.

Получим формулу, которая устанавливает взаимосвязь между высотой поднятия жидкости в капилляре (h), поверхностным

натяжением жидкости ($\sigma_{ж\text{-}г}$), углом смачивания (Θ) и радиусом капилляра (R). Для этого представим мениск жидкости в капилляре в увеличенном виде в случае смачивания (рис. 2).

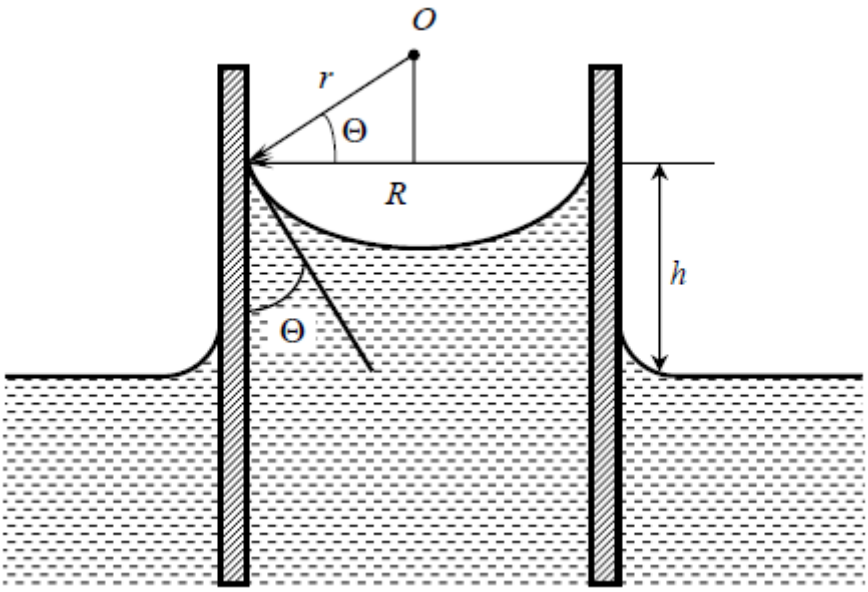


Рисунок 2 - К выводу соотношения между кривизной поверхности жидкости в капилляре (r) и радиусом этого капилляра (R)

Под действием возникшего капиллярного давления жидкость в капилляре будет подниматься до тех пор, пока капиллярное давление не станет равным гидростатическому давлению столба жидкости высотой h:

$$\Delta p=(2\ \sigma_{ж\text{-}г})/r=(\rho-\ \rho_0)gh \qquad (5)$$

где r — радиус кривизны поверхности жидкости в капилляре; ρ - плотность жидкости; ρ_0 — плотность газовой фазы (воздуха); g - ускорение свободного падения.

Поскольку экспериментально измерить r достаточно трудно, выразим его через угол смачивания (Θ) и радиус капилляра (R).

Из рис. 2 видно, что r=R / cosΘ. Тогда высоту поднятия жидкости в капилляре можно рассчитать по уравнению Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma_{ж-г}cos\theta}{R(\rho-\rho_0)g} \qquad (6)$$

Поскольку ρ >> ρ_0, величиной ρ_0 в уравнении (6) часто пренебрегают и на практике уравнение Жюрена используют в виде

$$h = \frac{2\sigma_{ж-г}cos\theta}{R\rho g} \qquad (7)$$

Величина угла смачивания стеклянного капилляра многими смачивающими его жидкостями достаточно мала (Θ < 10°), тогда при приближенных расчетах уравнение Жюрена выглядит следующим образом:

$$h \approx \frac{2\sigma_{ж-г}}{R\rho g} \qquad (8)$$

Относительная погрешность, обусловленная приравниванием угла смачивания к нулю, в этих случаях, как правило, невелика и обычно не превышает 1,5%.

Большое практическое значение имеет капиллярная постоянная жидкости (*a*), которая характеризует тот размер (радиус) капилляра, при котором (*R*<*a*) становятся существенными капиллярные явления:

$$a = \sqrt{hR} = \sqrt{\frac{2\sigma_{ж-г}\cos\Theta}{\rho g}}. \qquad (9)$$

2.3.3 Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости.Уравнение Томсона (Кельвина)

При искривлении поверхности жидкости происходит изменение не только внутреннего давления жидкости, но и давления насыщенного пара над жидкостью. Таким образом, давление насыщенного пара над поверхностью жидкости зависит от кривизны этой поверхности. Искривление поверхности жидкости происходит
в узких сосудах (капиллярах) либо вне их -— вследствие уменьшения размера капель жидкости (увеличения степени их дисперсности).
Приращение энергии Гиббса системы в результате изменения ее дисперсности можно выразить уравнением:

$$dG_д = -sdT + Vdp.$$

Для индивидуального вещества $V = V_M$ (v_M - молярный объем), и при T = const получим:

$$dG_д = V_M dp,\ \Delta G_д = V_M \Delta p$$

Изменение давления (Δp) можно выразить из уравнения Лапласа, которое для сферической поверхности имеет вид:

$$\Delta p = (2\ \sigma_{ж\text{-}г})/r$$

Подставив это уравнение в предыдущее, получим:

$$\Delta G_{д} = \pm \frac{2\sigma V_M}{r}, \qquad (10)$$

где знак «+» относится к выпуклой, а знак «—» — к вогнутой поверхности.

Если рассматривать переход вещества из конденсированной (жидкой или твердой) фазы в газообразную, то изменение энергии Гиббса в ходе процесса можно выразить через давление насыщенного пара, приняв его за идеальный. Тогда изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности (размера частицконденсированной фазы), выражается формулой

$$\Delta G_{д} = RT \ln \frac{p_r}{p_\infty}, \qquad (11)$$

где p_r, p_∞. - давление насыщенного пара над искривленной (r — радиус кривизны) b плоской поверхностью соответственно.

Левые части выражений (10) и (11) равны, поэтому мы можем приравнять и правые части, получив при этом уравнение Томсона (Кельвина):

$$\ln \frac{p_r}{p_\infty} = \pm \frac{2\sigma V_M}{RTr}, \qquad (12)$$

в котором знак «+» относится к выпуклой, а знак «—» — к вогнутой поверхности конденсированной фазы.

Из уравнения Томсона (Кельвина) следует, что при положительной кривизне (сферические капли) давление насыщенного пара над искривленной поверхностью капли тем выше, чем больше кривизна поверхности капли (т.е. чем меньше ее радиус).

При отрицательной кривизне (поверхность жидкости в капиллярах, стенки которых смачиваются данной жидкостью) наблюдается обратная зависимость — давление насыщенного пара над искривленной поверхностью снижается при увеличении кривизны поверхности (т. е. при уменьшении радиуса кривизны поверхности). Уравнение Томсона (Кельвина) позволяет объяснить механизм таких явлений, как изотермическая перегонка и капиллярная конденсация.

Уравнение Томсона (Кельвина) было выведено для описания процессов, протекающих над искривленной поверхностью раздела фаз «жидкость — газ», однако может применяться также для поверхностей раздела фаз «твердое тело — газ» и «твердое тело — жидкость». Экспериментально было найдено, что растворимость твердых тел в жидкостях также зависит от размера частиц твердой

фазы (от степени дисперсности этой фазы):

$$\ln\frac{c_D}{c_\infty} = \pm\frac{4\sigma V_M}{RTd}, \qquad (13)$$

где C_D, c_∞ - растворимость дисперсных частиц (D — средний диаметр частиц) и макрочастиц (поверхность которых можно полагать плоской) соответственно; σ — поверхностное натяжение; V_M — молярный объем твердой фазы; знак «+» относится к выпуклой, а знак «—» — к вогнутой поверхности конденсированной фазы.

Молекулы (атомы, ионы), которые расположены на выпуклой поверхности, испытывают притяжение со стороны меньшего числа молекул (атомов, ионов), чем молекулы, находящиеся на плоской поверхности; в случае вогнутой поверхности наблюдается обратная ситуация. Поэтому молекулам с выпуклой поверхности конденсированной (твердой или жидкой) фазы в контактирующие с ней жидкость или пар перейти легче, а с вогнутой поверхности — труднее, чем молекулам, расположенным на плоской поверхности.

Степень дисперсности может влиять и на положение химического равновесия:

$$\Delta G^\circ_д = -RT\ln\frac{K_D}{K}, \qquad (14)$$

где $\Delta G^o_д$ — приращение химического сродства, обусловленное дисперсностью; K_D, К — константы равновесия гетерогенной химической реакции с участием нано- и макрочастиц соответственно.

С увеличением дисперсности (уменьшением размера частиц) резко возрастает реакционная способность веществ. Так, например, золото с соляной кислотой не взаимодействует, а коллоидное золото растворяется в ней. Грубодисперсная сера плохо взаимодействует с солями серебра, а коллоидная вытесняет из них анионы, образуя сульфид серебра.

Дисперсность вещества влияет также на температуры его плавления или кипения, что используется при получении специальных стекол, керамики, а также в порошковой металлургии. Зависимость температуры плавления (кипения) дисперсного вещества ($T_Д$) от величины эффективного радиуса образующих его частиц (r) выражает соотношение:

$$T_д = T_\infty - \frac{2\sigma V_M}{r\cdot\Delta H_{ф.п}}, \qquad (15)$$

где T_∞ - температура плавления (кипения) недиспергированного вещества; σ —

поверхностное натяжение; V_M — молярный объем; $\Delta H_{ф.п.}$ — теплота плавления (испарения) вещества.

2.4 Адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело - газ»

2.4.1 Основные понятия. Классификация адсорбентов

Адсорбиця представляет собой процесс концентрирования вещества на поверхности раздела фаз (межфазной поверхности). Если адсорбция из газовой или жидкой фазы происходит на поверхности твердого тела, то это тело называется адсорбентом.

Вещество, которое концентрируется (адсорбируется) на поверхности адсорбента, называется адсорбатом (или адсорбтивом).

По виду адсорбата различают молекулярную и ионную адсорбцию. В первом случае на поверхности раздела фаз вещество концентрируется в виде молекул, во втором - в виде ионов. Обратный адсорбции процесс удаления адсорбата с поверхности адсорбента называется десорбцией. В однокомпонентных системах при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры (сгущение, уплотнение), которое часто называют автоадсорбцией.

Еще одной разновидностью адсорбции является ионный обмен, в ходе которого ионы, входящие в состав адсорбента (ионита), замещаются ионами контактирующего с адсорбентом (ионитом) раствора. Поскольку ионный обмен связан с адсорбцией ионов из раствора электролита и десорбцией ионов с твердой поверхности в раствор, его называют ионообменной адсорбцией.

По своей природе адсорбенты делят на две группы: полярные и неполярные. Примерами полярных адсорбентов являются глина, силикагель, алюмогель; примерами неполярных - сажа, активированный уголь. Различают также дисперсные и пористые адсорбенты. Дисперсные адсорбенты представляют собой порошки с частицами различной формы и размеров, пористые — плошные тела, пронизанные большим количеством пор (отверстий) различного вида, формы и размеров. Исходя из размера частиц дисперсные адсорбенты делят на грубо-, микро- и ультрамикродисперсные; в зависимости от диаметра пор пористые адсорбента подразделяют на макро-, мезо- (или переходно-) и микропористые адсорбенты (таблица 1).

Таблица 1 – Классификация адсорбентов

Дисперсные адсорбенты		
Тип	Диаметр частиц d, м	Удельная поверхность* $S_{уд}$, $м^2 \cdot г^{-1}$
Грубодисперсные	$>10^{-5}$	<0,3
Микродисперсные	10^{-5}–10^{-7}	0,3–30
Ультрамикродисперсные	10^{-7}–10^{-9}	30–3000
Пористые адсорбенты		
Тип	Радиус пор r, нм	Удельная поверхность* $S_{уд}$, $м^2 \cdot г^{-1}$
Макропористые	>100–200	0,5–2,0
Мезопористые (переходно-пористые)	1,5–100	10–500
Микропористые	0,5–1,5	500–1000

* Рассчитана для материала с плотностью $\rho \approx 2 \cdot 10^3$ кг $\cdot$ $м^{-3}$.

Основной количественной характеристикой адсорбентов является величина их удельной поверхности ($S_{уд}$), которая представляет собой отношение общей поверхности адсорбента ($S_{общ}$) к его массе (m) или объему (V):

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{m}, \ [S_{уд}] = м^2 \cdot г^{-1} \ (м^2 \cdot кг^{-1}), \quad (1)$$

$$S_{уд} = \frac{S_{общ}}{V}, \ [S_{уд}] = м^2 \cdot м^{-3}, \text{ или } м^{-1}. \quad (2)$$

Удельная поверхность дисперсных адсорбентов связана со средним диаметром образующих их частиц соотношением

$$S_{уд}=6/d\rho, \quad (3)$$

где ρ — плотность адсорбента, $кг/м^{-3}$.

Как видно из уравнения (1), величина удельной поверхности дисперсного адсорбента при увеличении среднего диаметра образующих этот адсорбент частиц гиперболически уменьшается.

Аналогичным образом удельная поверхность пористых адсорбентов зависит от размера имеющихся в них пор (при условии постоянства общего объема пор в адсорбенте):

$$S_{уд}=2П/R \quad (4)$$

где П — пористость, $м^3/г$; R — радиус пор, м.

При описании пористых тел важно знать их пористость, а также вид и форму пор в этих телах. Пористость определяют, как объем пор, приходящийся на единицу объема тела, т. е. долю пустот в его структуре:

$$П=V_{пор}/V_{общ}*100\% \quad (5)$$

или как объем пор в единице массы тела (адсорбента):

$$П = \frac{V_{пор}}{m},\ [П] = м^3 \cdot кг^{-1}\ (м^3 \cdot г^{-1}). \quad (6)$$

В зависимости от вида выделяют открытые, или сквозные (имеющие два и более выхода на поверхность частицы адсорбента),полуоткрытые (имеющие один выход на поверхность адсорбента)и закрытые, или внутренние, поры (не имеющие выхода на поверхность) (рис. 4.1, а). По форме различают конусообразные, цилиндрические и бутылкообразные поры (рис. 4.1, б).

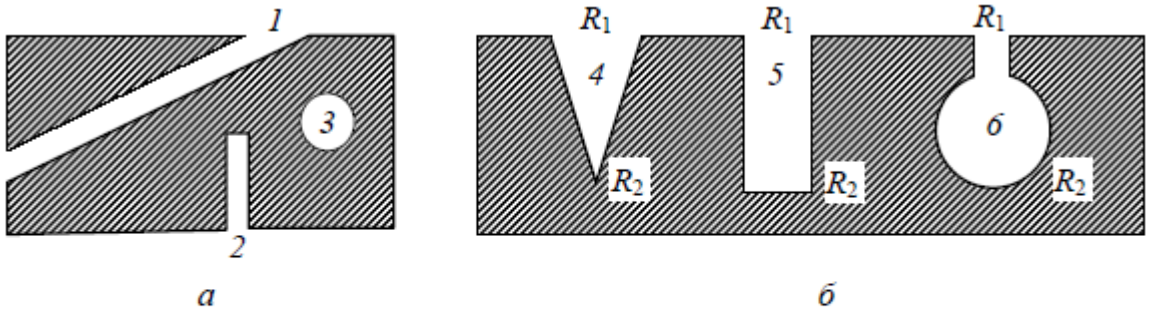


Рис. 4.1. Виды (*а*) и формы (*б*) пор:
1 – открытые; *2* – полуоткрытые; *3* – закрытые;
4 – конусообразные полуоткрытые; *5* – цилиндрические полуоткрытые;
б – бутылкообразные полуоткрытые

2.4.2 Виды адсорбции и способы ее выражения

Исходя из силы взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом выделяют физическую и химическую адсорбцию (хемосорбцию). Физическая адсорбция протекает за счет образования между адсорбатом и адсорбентом слабых, ван-дер-ваальсовых связей, она протекает быстро и обратимо, теплота адсорбции невелика ($-\Delta H_{адс} < 40$ кДж*моль$^{-1}$), а среднее время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента составляет 10^{-12}—10^{-6} с.

При хемосорбции между адсорбатом и адсорбентом образуются прочные химические связи, хемосорбция протекает медленно и необратимо, теплота

адсорбции велика ($-\Delta H_{адс} > 40$ кДж*моль$^{-1}$), а среднее время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента больше 0,01 с и, в зависимости от величины $\Delta H_{адс}$, изменяется в пределах 10^{-2}—10^{100} с.

По способу выражения различают абсолютную (*a*) и избыточную (Г) адсорбцию.

Под абсолютной адсорбцией понимают количество молей адсорбата, приходящееся на единицу площади поверхности раздела фаз (межфазной поверхности, поверхности адсорбента):

$$a = n_{пов}/S,\ [a] = моль*м^{-2}, \qquad (7)$$

S — площадь межфазной поверхности.

Если адсорбция протекает на твердой поверхности, то величину *a* чаще определяют как количество молей адсорбата, приходящееся на единицу массы адсорбента:

$$a' = n_{пов}/m, \qquad (8)$$

где m — масса адсорбента.

Легко заметить, что параметры a и *a'* связывает величина удельной поверхности адсорбента:

$$a' = aS_{уд}, \qquad (9)$$

Под избыточной адсорбцией (или адсорбцией по Гиббсу) понимают избыток количества молей вещества в поверхностном слое определенной толщины по сравнению с его количеством в таком же объеме внутри фазы, отнесенный к единице площади поверхности раздела фаз (межфазной поверхности):

$$\Gamma = \frac{\eta_{пов} - \eta_{об}}{S},\ [\Gamma] = моль \cdot м^{-2}. \qquad (10)$$

3.4.3 Мономолекулярная адсорбция. Теория Лэнгмюра

Изотерма молекулярной адсорбции в общем случае имеет вид, изображенный на рис. 2. При малых значениях парциального давления адсорбата ($p > 0$, область I) для описания зависимости $a = \Gamma(p)$ применяют адсорбционное уравнение Генри:

$$a = K_{Г}p, \qquad (11)$$

где $K_Г$ - константа Генри, $[K_Г] = Па^{-1}$

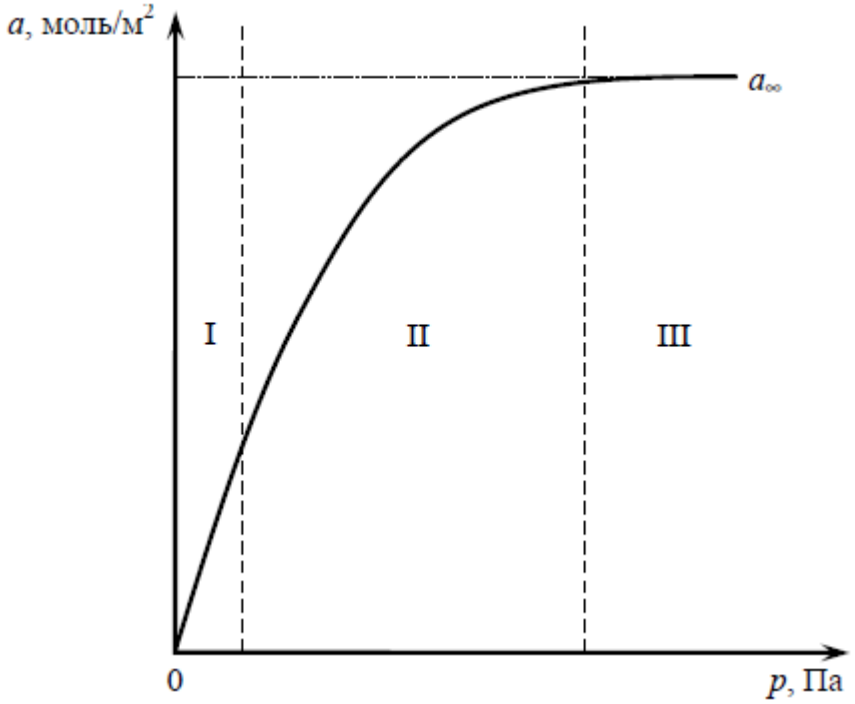


Рисунок 2 - Изотерма абсолютной адсорбции

При средних концентрациях растворенного вещества (левая часть области II адсорбцию часто описывают при помощи эмпирического уравнения Фрейндлиха:

$$a = Kp^{1/n}, \qquad (12)$$

где К, n постоянные в уравнении Фрейндлиха, подбираемые опытным путем для наилучшего описания зависимости a = f(p).

Первой теорией, позволяющей количественно описывать зависимости a =f(c) в широком интервале концентраций, явилась теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, разработанная им в начале XX в. для описания молекулярной адсорбции на границе раздела фаз «твердое тело — газ». Теория базировалась на следующих положениях:

1) адсорбция молекул адсорбата происходит только на активных центрах (выступах, местах локализации ненасыщенных связей и т п.) вплоть до образования насыщенного мономолекулярного слоя (при этом поверхность адсорбента полностью заполняется слоем адсорбата толщиной в одну молекулу);

2) активные центры энергетически эквивалентны (энергия адсорбции молекул адсорбата на любом активном центре одинакова);

3) адсорбция локализована (каждый активный центр взаимодействует только с одной молекулой адсорбата; адсорбировавшаяся молекула не может перемещаться в адсорбционном слое от одного активного центра к другому); находящиеся в адсорбционном слое молекулы адсорбата не взаимодействуют

друг с другом;

4) при адсорбции между адсорбатом и адсорбентом не образуется химическая связь; взаимодействие происходит за счет сил Ван-дер-Ваальса; теплота адсорбции невелика ($-\Delta H_{адс} < 40$ кДж*моль$^{-1}$), т. е. речь идет о физической адсорбции;

5) адсорбция носит динамический характер (наряду с адсорбцией происходит и десорбция, состояние адсорбционного равновесия характеризуется равенством скоростей этих процессов).

Рассмотрим кинетический вывод уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, основанный на том, что в состоянии адсорбционного равновесия скорости процессов адсорбции ($v_{адс}$) и десорбции ($v_{дес}$) адсорбата одинаковы:

$$v_{адс}=v_{дес}$$

Обозначим степень заполнения поверхности адсорбента, или долю поверхности адсорбента, занятую молекулами адсорбата, буквой Θ, тогда (1- Θ) будет представлять собой долю свободной поверхности адсорбента. По физическому смыслу

$$\Theta=a/a_{\infty}, \qquad (13)$$

где а-адсорбция по Лэнгмюру, моль*м $^{-2}$; a_{∞} - предельная адсорбция по Лэнгмюру, т.е. максимально возможное количество молей адсорбата, которое в виде мономолекулярного слоя способно адсорбироваться на поверхности адсорбента площадью 1 м^2, моль*м $^{-2}$

Аналитические выражения уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Theta = \frac{Kp}{1+Kp}, \qquad (14)$$

$$a = a_{\infty}\frac{Kp}{1+Kp}, \qquad (15)$$

где р- равновесное парциальное давление адсорбата, т. е. парциальное давление адсорбата в системе после установления адсорбционного равновесия.

Иногда при описании адсорбции уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра записывают в виде

$$a = a_{\infty}\frac{Kc}{1+Kc}, \qquad (16)$$

где К — константа адсорбционного равновесия, л*моль$^{-1}$; с - равновесная концентрация адсорбата в газовой фазе, моль*л$^{-1}$.

$$\frac{1}{a}=\frac{1}{a_\infty}+\frac{1}{Ka_\infty}\frac{1}{p},$$

$$\frac{p}{a}=\frac{1}{Ka_\infty}+\frac{1}{a_\infty}p.$$

Графическая зависимость a = f(p) при T = const называется изотермой адсорбции и имеет вид, представленный на рис. 2. Как видно из рисунка, эту зависимость можно разбить на три области.

В области Г зависимость a = f(p) имеет линейный вид и описывается уравнением

$$a = a_\infty Kp, \qquad (17)$$

которое вытекает из выражения (11) с учетом того, что при малых значениях парциального давления адсорбата (p → 0) выполняется соотношение Кр << 1.

Можно заключить, что константа Генри ($К_Г$), предельная адсорбция (a_∞) и константа адсорбционного равновесия в уравнении Лэнгмюра (К) связаны простым соотношением

$$К_Г = a_\infty К \qquad (18)$$

В области II (область средних концентраций) произведение Кр~1, зависимость a =f (p) описывается уравнением (15) (Ленгмюра).

В области Ш концентрация адсорбата достигает значений, при которых поверхность адсорбента полностью заполняется молекулами адсорбата (образуется насыщенный мономолекулярный слой). При этом Кр >> 1 и уравнение принимает следующий вид:

$$a=a_\infty \qquad (19)$$

Величины К и a_∞ называют константами уравнения Лэнгмюра. Для их определения уравнение Лэнгмюра преобразуют к линейному виду

По значению предельной адсорбции (a_∞) можно определить размеры молекул адсорбата: площадь, занимаемую молекулой адсорбата на поверхности адсорбента (S_0), и длину молекулы адсорбата, равную толщине адсорбционного слоя (δ).

Поскольку количество молей адсорбата, приходящихся на единицу площади

поверхности раздела фаз — это предельная адсорбция (a_∞), то

$$S_0 = 1/a_\infty N_A \qquad (20)$$

Объем адсорбционного слоя, приходящегося на 1 м^2 поверхности адсорбента, составляет V = δ, а его масса m = δρ (ρ — плотность жидкого адсорбата). С другой стороны, m можно выразить как m = a_∞M (M - молярная масса адсорбата), откуда

$$\delta = a_\infty M/\rho \qquad (21)$$

Рассмотрим факторы, влияющие на молекулярную адсорбцию.

Природа адсорбента и адсорбата. На полярных адсорбентах могут адсорбироваться молекулы полярных веществ, на неполярных — молекулы неполярных веществ. Молекулы адсорбатов, имеющие дифильное строение (ПАВ), могут адсорбироваться как на полярных, так и на неполярных адсорбентах, различным образом ориентируясь в поверхностном слое. Зависимость a=f(p) для ПАВ одного гомологического ряда проходит тем

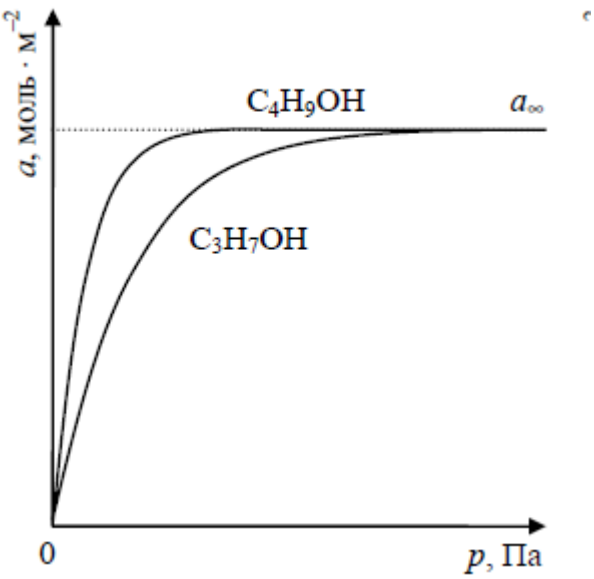
круче, чем больше длина углеводородного радикала ПАВ; иначе говоря, величина предельной адсорбции (a_∞) ПАВ одного гомологического ряда достигается тем быстрее, чем больше длина гидрофобной части молекулы ПАВ.

Температура. Процесс адсорбции является экзотермическим

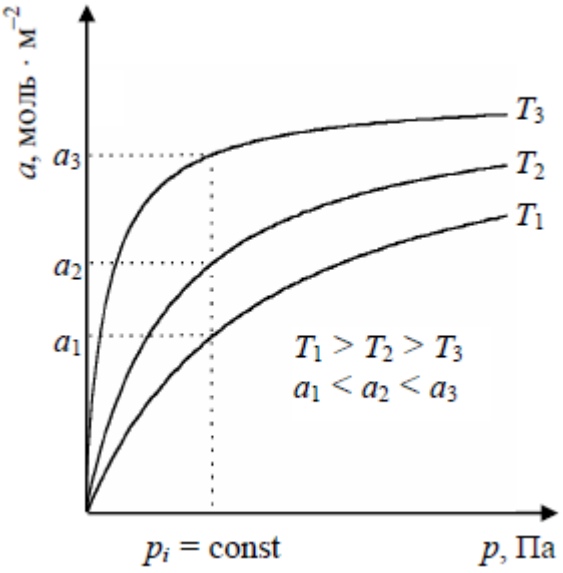
(ΔH < 0), поэтому при повышении температуры адсорбционное равновесие смещается в сторону обратного процесса — десорбции (согласно принципу Ле Шателье — Брауна). Константа адсорбционного равновесия снижается, что вытекает из уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (22)$$

следовательно, с ростом температуры величина адсорбции (a) уменьшается (рис. 3).



Парциальное давление адсорбата. Величина адсорбции по Лэнгмюру всегда положительна и увеличивается с ростом парциального давления адсорбата до тех пор, пока поверхность раздела фаз не заполняется мономолекулярным слоем адсорбата.



Резюмируя изложенное выше, можно заключить следующее: величина адсорбции по Лэнгмюру (a) зависит от природы адсорбента, адсорбата, температуры и парциального давления (концентрации) адсорбата; предельная адсорбция по Лэнгмюру (a_∞) зависит только от природы адсорбата (а именно, от площади, занимаемой молекулой адсорбата на поверхности адсорбента (S_0); константа адсорбционного равновесия (К) зависит от природы адсорбента, адсорбата и температуры.

2.4.3 Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра - Эммета – Теллера

Уравнение Лэнгмюра можно использовать только при условии, что адсорбция вещества на поверхности адсорбента сопровождается (и завершается) образованием мономолекулярного слоя (некоторые случаи хемосорбции, физическая адсорбция газов при небольших давлениях и температурах выше критической (не происходит конденсация адсорбата на поверхности адсорбента), адсорбция из растворов). Если адсорбция вещества протекает из газовой фазы при температуре ниже критической, то зачастую образующийся мономолекулярный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Изотерма адсорбции при этом имеет вид, отвечающий кривой 2 на рис. 3.

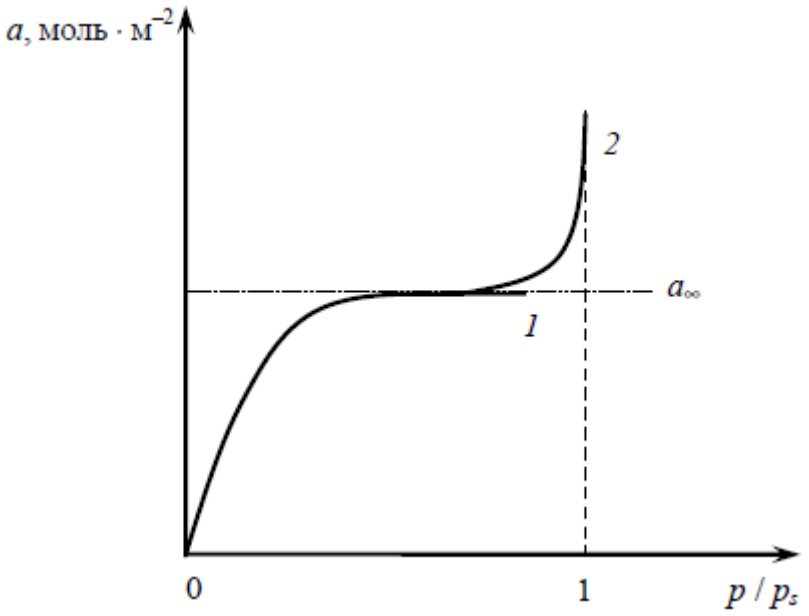


Рисунок 3 - Изотермы моно- (1) и полимолекулярной (2) адсорбции

Полимолекулярную адсорбцию можно представить как результат вынужденной конденсации пара (газа) под действием поверхностных сил. Если в области образования мономолекулярного слоя величина адсорбции существенно замедляет свой рост при увеличении давления пара газа (p), то в области давлений, близких к давлению насыщенного пара (p_s), она начинает резко возрастать, и при $p = p_s$, адсорбция заканчивается объемной конденсацией газа.

Одной из первых теорий, описывающих полимолекулярную адсорбцию, явилась теория, разработанная Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ) в начале XX в.

Основные положения этой теории такие же, как и у теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, за исключением первого положения, которое в теории БЭТ гласит: адсорбция молекул адсорбата происходит только

на активных центрах (выступах, местах локализации ненасыщенных связей и т. п.) и не прекращается после образования мономолекулярного слоя на поверхности адсорбента; каждая адсорбировавшаяся молекула может выступать в качестве активного центра для молекул адсорбата второго и последующих адсорбционных слоев. Уравнение изотермы адсорбции БЭТ имеет следующий вид:

$$a = a_{\infty} K_{\text{БЭТ}} \frac{p / p_s}{(1 - p / p_s)[1 + (K_{\text{БЭТ}} - 1) p / p_s]}, \qquad (23)$$

где а-абсолютная адсорбция; a_{∞} — величина, соответствующая предельной адсорбции по Лэнгмюру (количество молей адсорбата в мономолекулярном слое на 1 $м^2$ поверхности адсорбента); $К_{БЭТ}$ — константа в уравнении БЭТ; р-давление пара (газа) адсорбата; p_s - давление насыщенного пара (газа) адсорбата (при данной температуре).

Уравнение БЭТ связано с уравнениями Лэнгмюра и Генри и переходит в них при малых давлениях пара (газа) адсорбата. Так, если $p/p_s << 1$, то выражение (18) переходит в уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$a = a_{\infty} \frac{K_{\text{БЭТ}} p / p_s}{1 + K_{\text{БЭТ}} p / p_s} = a_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp}, \qquad (24)$$

где

$$K = \frac{K_{\text{БЭТ}}}{p_s},$$

а при р→0 - в уравнение Генри:

$$a = a_{\infty} K p.$$

Линейное уравнение изотермы адсорбции БЭТ выглядит следующим образом:

$$\frac{p / p_s}{a(1 - p / p_s)} = \frac{1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} + \frac{K_{\text{БЭТ}} - 1}{a_{\infty} K_{\text{БЭТ}}} \frac{p}{p_s}, \qquad (25)$$

и с его помощью из зависимости

$$\frac{p / p_s}{a(1 - p / p_s)} = f(p / p_s) \qquad (26)$$

на практике находят значения a_{∞} и $К_{БЭТ}$ (рис. 4).

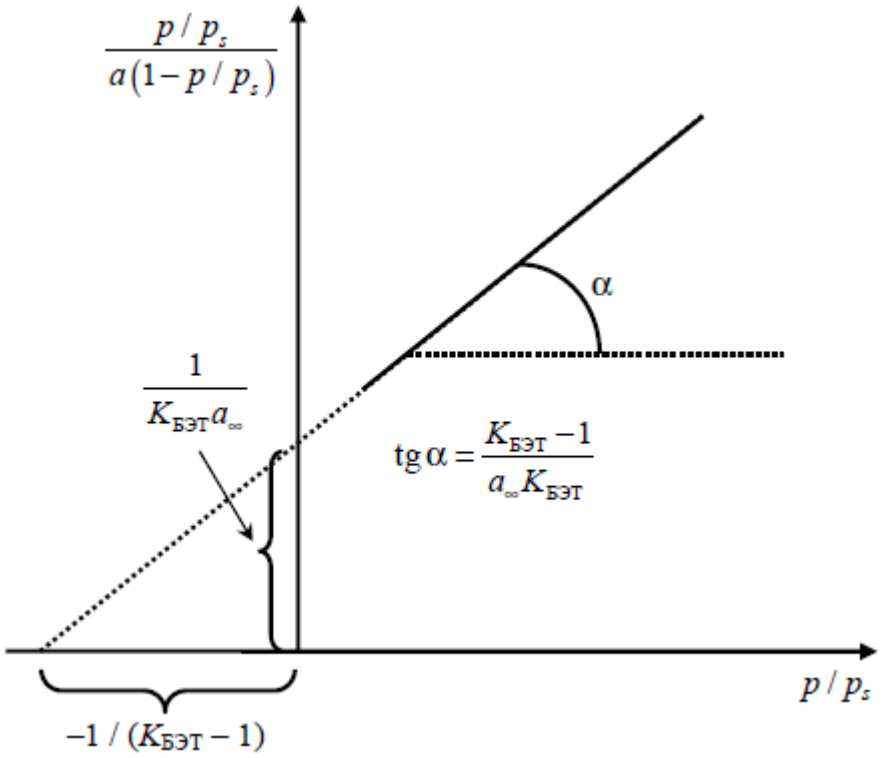


Рисунок 4 - Экспериментальное определение констант a_∞ и $K_{БЭТ}$ в уравнении изотермы адсорбции БЭТ

На теории БЭТ основан стандартный метод определения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов и других дисперсных материалов:

$$S_{уд}=a_\infty N_A S_0, \qquad (27)$$

где S_0 — площадь, которую занимает одна молекула адсорбата на поверхности твердого адсорбента, м^2.

Уравнение БЭТ выполняется с хорошим приближением в области относительных давлений адсорбата 0,05 <p/p$_s$, < 0,30. При p/p$_s$; < 0,05 в получаемые результаты значительную погрешность вносят неоднородности поверхности, а при p/p$_s$; > 0,30 на результатах сказывается взаимодействие между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое.

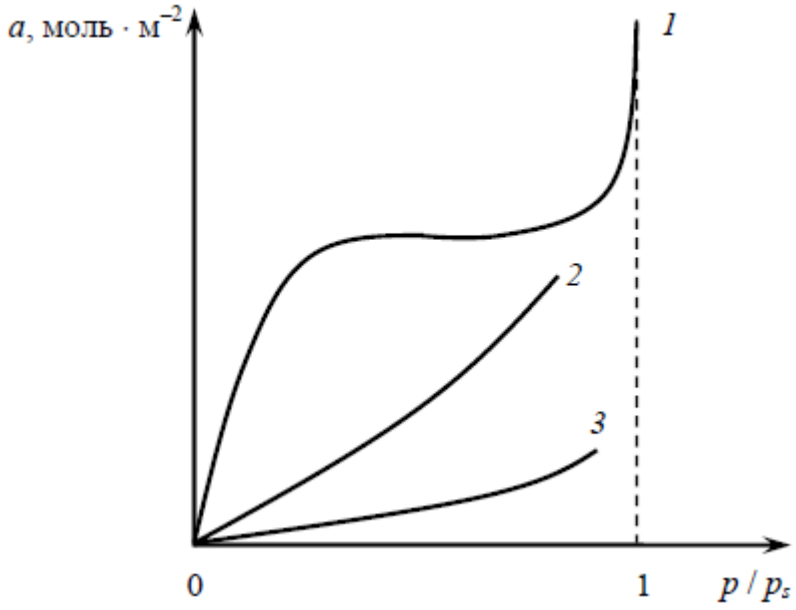


Рисунок 5 - Изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ для адсорбатов, с разной интенсивностью взаимодействующих с поверхностью адсорбента:
1 - слабое; 2 — среднее; 3 — сильное взаимодействие

В заключение отметим, что форма изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ зависит от величины константы $К_{БЭТ}$, которая, в свою очередь, определяется интенсивностью взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента: чем интенсивнее взаимодействие, тем больше $К_{БЭТ}$ и тем круче проходит изотерма адсорбции. На рис. 7 приведены изотермы адсорбции веществ, константы БЭТ для которых находятся в отношении: $К_{БЭТ,1}$: : $К_{БЭТ,2}$: : $К_{БЭТ,3}$ = 100: 10: 1. Как видно, чем меньше значение константы : $К_{БЭТ}$ (чем слабее взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом), тем более полого проходит изотерма адсорбции и тем при больших значениях относительного парциального давления адсорбата поверхность адсорбента заполняется мономолекулярным слоем адсорбата.

2.4.4 Потенциальная теория адсорбции Поляни

Еще одной теорией, описывающей полимолекулярную адсорбцию, является потенциальная теория Поляни, также разработанная в начале XX в. В теории Поляни предполагается, что:

— адсорбция происходит за счет слабых физических (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий;

— на поверхности нет активных центров; адсорбционные силы действуют вблизи поверхности адсорбента, образуя возле этой поверхности со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле;

— адсорбционные силы действуют на расстоянии большем, чем размеры молекул; возле поверхности адсорбента образуется адсорбционный объем, постепенно заполняющийся при адсорбции молекулами адсорбата;

— по мере удаления от поверхности адсорбента адсорбционные силы ослабевают и на некотором расстоянии от поверхности становятся равными нулю;

— взаимодействие молекулы адсорбата с поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул;

— адсорбционные силы не зависят от температуры, поэтому величина адсорбционного объема также не зависит от температуры;

— адсорбат на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии.

Последнее допущение соответствует состоянию адсорбата в порах пористых адсорбентов, поэтому наилучшим образом теория Поляни описывает адсорбцию на макропористых адсорбентах, в порах которых происходит конденсация паров.

Мерой интенсивности адсорбционного взаимодействия в теории Поляни является адсорбиионный потенциал (ε) — работа переноса 1 моль пара, находящегося в равновесии с жидким адсорбатом в отсутствии адсорбента (при p=p,), в равновесную с адсорбентом газовую фазу (p):

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \qquad (28)$$

В адсорбционном объеме (V) адсорбат находится в жидком состоянии, поэтому в теории Поляни адсорбцию описывают при помощи зависимости ε=f(V), которую называют характеристической кривой, потенциальной кривой, или кривой Поляни. Характеристическая кривая ε=f(V) при некоторой температуре T (рис. 6) может быть легко получена из зависимости *a* = f(p) при

помощи формул

$$\varepsilon_i = RT \ln \frac{p_{i,s}}{p_i}, \qquad (29)$$

$$V_i = a_i V_M,$$

где $p_{i,s}$ — давление насыщенного пара адсорбата при температуре T; V_i — адсорбционный объем, заполняющийся при давлении адсорбата p_i; *a*; - величина адсорбции при давлении адсорбата p_i; V_M - молярный объем жидкого адсорбата при температуре T.

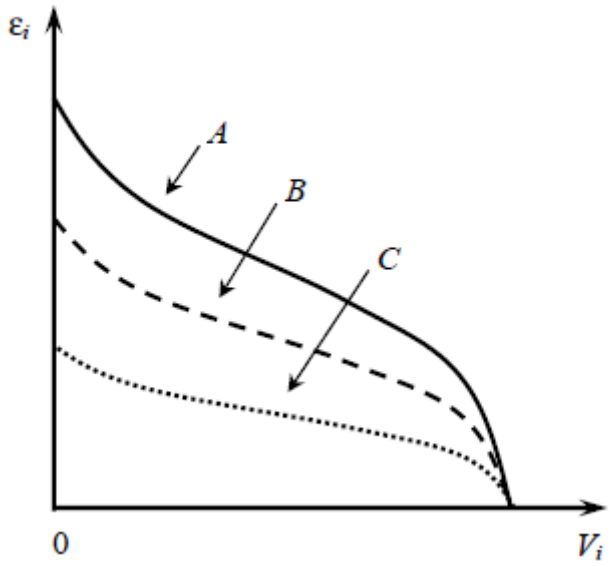


Рисунок 6 - Характеристическая кривая для адсорбатов A, B и C на одном и том же адсорбенте

2.4.5 Капиллярная конденсация

Способность пористых тел адсорбировать вещество из газовой фазы зависит как от природы взаимодействующих веществ, так и от структуры пористого тела. Для макропористых тел структурный фактор имеет малое значение, но уже для переходнопористых адсорбентов его значение сильно возрастает, что обусловлено проявлением капиллярных сил. Проявление этих сил с увеличением дисперсности тела (с уменьшением среднего диаметра пронизывающих его пор) непосредственно связано со сродством адсорбата и адсорбента. Такое сродство должно быть достаточно сильным, чтобы поверхность твердого тела смачивалась жидкостью, появляющейся в результате конденсации пара в порах. Только при условии смачивания капиллярные силы будут втягивать адсорбат в поры и обеспечивать высокую адсорбционную емкость переходно-пористого тела.

Адсорбция на переходно-пористых телах происходит, в основном, по механизму капиллярной конденсации, которая начинает проявляться при определенной степени заполнения поверхности адсорбента (Θ) или при определенном значении парциального давления адсорбата. При этом поверхностная энергия адсорбента почти полностью скомпенсирована в результате полимолекулярной адсорбции, а микропоры (при их наличии) заполнены адсорбатом.

По мере увеличения парциального давления адсорбата капиллярная конденсация протекает во все более и более крупных порах, радиус кривизны поверхности которых r (при условии полного смачивания (Θ = 0°) r=R (радиус поры), в противном случае r=R/cosΘ (здесь Θ - угол смачивания)) определяется уравнением Томсона (Кельвина):

$$\ln\frac{p_s}{p}=\frac{2\sigma V_M}{RTr}. \qquad (30)$$

При смачивании (отрицательная кривизна) конденсация в порах наступает при давлении, значительно меньшем давления насыщенного пара адсорбата при этой температуре ($p < p_s$).

Адсорбционный потенциал в этом случае имеет вид

$$\varepsilon=\frac{2\sigma V_M}{r}, \qquad (31)$$

т.е. в теории капиллярной конденсации он равен капиллярному потенциалу.

Для переходно-пористых адсорбентов характерна изотерма капиллярно-конденсационного гистерезиса, начало появления (и интенсивность) которого зависит от природы адсорбата и адсорбента (в том числе от формы пронизывающих адсорбент пор).

Адсорбция в конусообразных порах начинается со дна поры, в месте наибольшей кривизны поверхности; капиллярно-конденсационный гистерезис отсутствует (рис. 9, а). В цилиндрических порах с одним открытым концом конденсация также начинается со дна пор, где кривизна сферическая, а значит, наибольшая; кривые адсорбции и десорбции также совпадают (рис. 9, б). Если у цилиндрической поры того же диаметра открыты оба конца, то конденсация начинается на стенках цилиндра; кривизна поверхности в этом случае в 2 раза меньше, чем у сферы того же радиуса.

Заполнение поры происходит при большем давлении, чем в случае полуоткрытой поры:

$$\ln\frac{p_s}{p}=\frac{\sigma V_M}{RTr},\ \varepsilon=\frac{\sigma V_M}{r}. \qquad (32)$$

Конденсация на стенках цилиндрической поры приводит к уменьшению ее диаметра, что вызывает мгновенное заполнение поры при парциальном давлении адсорбата, соответствующем началу конденсации. Десорбция же может начаться только при давлении, соответствующем радиусам кривизны сферических менисков, которые образуются на концах поры. Таким образом, опорожнение цилиндрической открытой поры происходит при меньшем давлении, чем ее заполнение, что и обусловливает появление петли капиллярно-конденсационного гистерезиса (рис. 7, в).

Гистерезис адсорбции-десорбции может быть вызван и иными причинами, в частности гистерезисом смачивания.

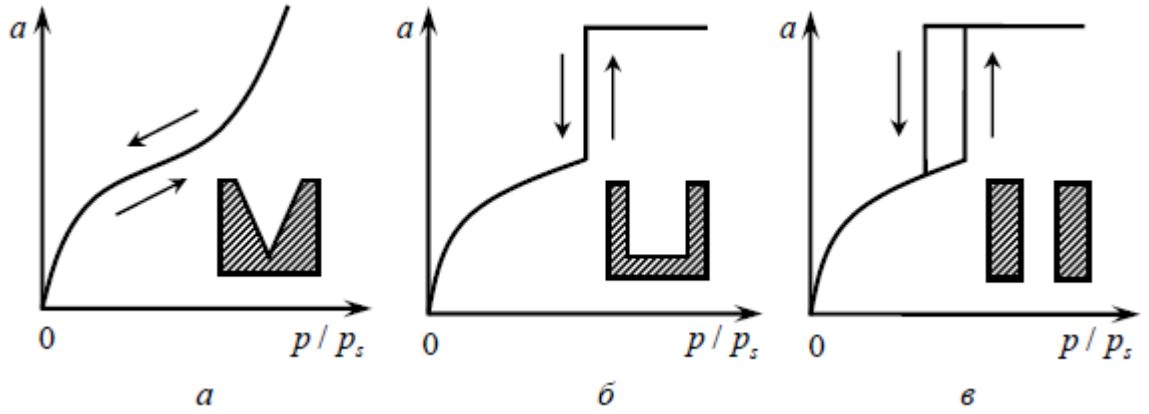


Рисунок 7 - Изотермы капиллярной конденсации в переходно-пористых адсорбентах с порами различной формы:
а- конусообразные поры; б — цилиндрические полуоткрытые поры; в - цилиндрические открытые поры. Капиллярно-конденсационный гистерезис наблюдается только в последнем случае.

2.5 Адсорбция на границе раздела фаз «жидкость - газ»

2.5.1 Адсорбция по Гиббсу. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса

В результате адсорбции происходит перераспределение компонентов между поверхностным слоем и объемными фазами, что влечет за собой изменение их химических потенциалов, поэтому данный процесс можно рассматривать как превращение поверхностной энергии в химическую. Запишем объединенное выражение I и II законов термодинамики для процесса адсорбции, принимая, что толщина поверхностного слоя бесконечно мала, т. е. его объем равен нулю:

$$dU = Tds + \sigma dS + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i. \qquad (1)$$

Полный дифференциал внутренней энергии системы при этих условиях равен

$$dU = Tds + sdT + \sigma dS + Sd\sigma + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^{n} n_i d\mu_i. \qquad (2)$$

Комбинируя уравнения (1), (2), получим уравнение Гиббса для межфазной поверхности:

$$sdT + Sd\sigma + \sum_{i=1}^{n} n_i d\mu_i = 0, \qquad (3)$$

которое при T= const принимает вид

$$Sd\sigma + \sum_{i=1}^{n} n_i d\mu_i = 0. \qquad (4)$$

Введя обозначение

$$\Gamma_i = n_i/S \qquad (5)$$

где Γ_i — поверхностный избыток i-го компонента в поверхностном слое по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе, т. е. адсорбция по Гиббсу, из формулы (4) получим фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_i d\mu_i. \qquad (6)$$

При постоянстве химических потенциалов всех компонентов системы, кроме i-го, соотношение (6) преобразуется к виду

$$\Gamma_i = -\frac{d\sigma}{d\mu_i}. \qquad (7)$$

Химический потенциал компонента связан с его активностью выражением

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i, \qquad (8)$$

где a_i - активность i-го компонента системы.

Продифференцировав выражение (8) и подставив полученный результат в (7), получим уравнение изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT}\frac{d\sigma}{da_i}. \qquad (9)$$

Для сильно разбавленных растворов уравнение изотермы адсорбции Гиббса записывают в виде

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}\frac{d\sigma}{dc_i}. \qquad (10)$$

Если адсорбция протекает из газовой фазы, то вместо концентрации используют парциальное давление адсорбата и уравнение приобретает следующий вид:

$$\Gamma_i = -\frac{p_i}{RT}\frac{d\sigma}{dp_i}. \qquad (11)$$

Физический смысл адсорбции по Гиббсу выражает формула

$$\Gamma = \frac{n_{пов} - n_{об}}{S} = \frac{(c_{пов} - c_{об})V}{S}, \qquad (12)$$

где Г- избыточная адсорбция, или адсорбция по Гиббсу, моль*м $^{-2}$; $n_{пов}$ — количество (моль) растворенного вещества в поверхностном слое толщиной h и объемом V; $n_{об}$ - количество (моль) растворенного вещества в фазе раствора с таким же объемом Г; S — площадь поверхностного слоя, м^2; $c_{пов}$, $c_{об}$ — равновесные концентрации адсорбата в поверхностном слое и в объеме фазы соответственно, моль*л$^{-1}$

Зная величины адсорбции (Γ_c,) при различных концентрациях раствора (c_i), можно построить зависимость Г = f(c) при Т = const, которая называется изотермой адсорбции по Гиббсу.

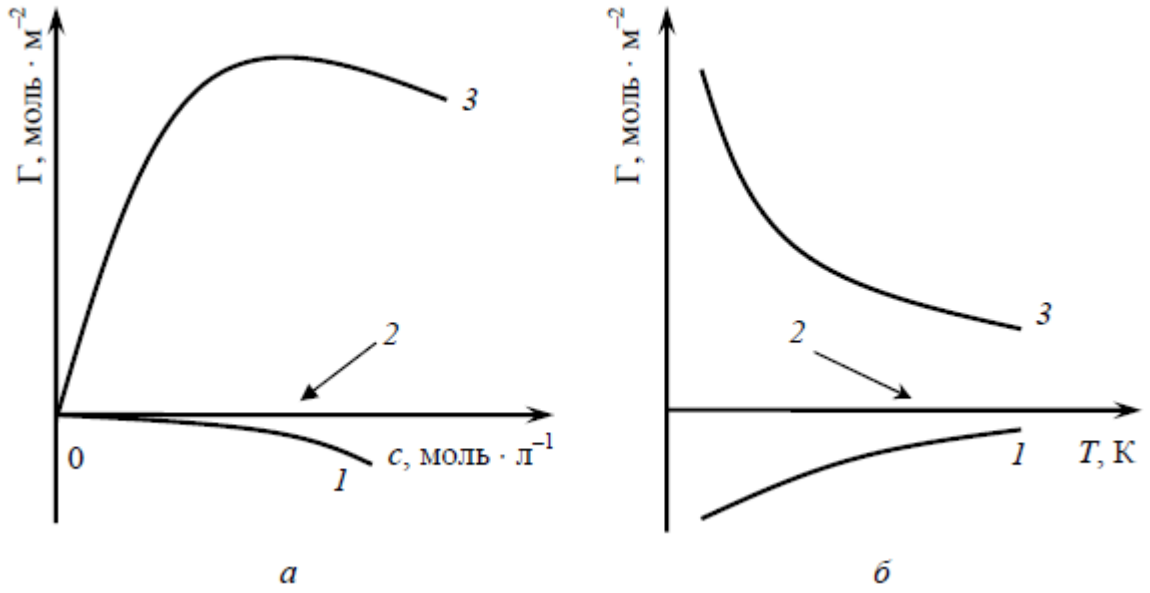


Рисунок 1 - Изотермы (а) и изопикны (6) адсорбции по Гиббсу для водных растворов различных веществ: 1-ПИВ; 2 - ПНВ; 3 - ПАВ

2.5.2 Классификация поверхностно-активных веществ по их строению

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют вещества, понижающие поверхностное натяжение растворителя (и в результате

концентрирующиеся на поверхности раздела фаз «раствор — газ»). Для водных растворов в роли ПАВ выступают дифильные органические соединения, молекулы которых состоят из полярной и неполярной частей и могут быть условно обозначены как о—, где о — полярная часть, а — — неполярная часть молекулы. По способности к диссоциации ПАВ делят на неионогенные (не способные к диссоциации) и ионогенные. Примерами первых являются спирты (R-OH) и альдегиды (R-CHO).

Ионогенные ПАВ подразделяют на три группы: катионогенные (катионные) ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона:

$$R–NH_2 + H_2O \leftrightarrows R–NH_3^+ + OH^-, \quad (13)$$

анионогенные (анионные) ПАВ, которые диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона:

$$R–COOH \leftrightarrows R–COO^- + H^+, \quad (14)$$

и амфолитные ПАВ, заряд поверхностно-активного иона которых определяется pH раствора:

$$(pH < 7)\ {}^+H_3N–R–COOH \leftrightarrows H_2N–R–COOH \leftrightarrows \leftrightarrows H_2N–R–COO^- + H^+\ (pH > 7). \quad (15)$$

По растворимости в воде все ПАВ классифицируют на истинно-растворимые (и-ПАВ) и коллоидно-растворимые (коллоидные) ПАВ (к-ПАВ).

2.6 Адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело- жидкость»

2.6.1 Молекулярная адсорбция из растворов. Правило уравнивания полярностей Ребиндера

Молекулярная адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело-жидкость» подчиняется тем же закономерностям, что и адсорбция на границе раздела фаз «твердое тело - газ», хотя, как правило, завершается после заполнения поверхности твердого тела мономолекулярным слоем адсорбата. Количественное описание адсорбции проводят обычно при помощи изотермы адсорбции Лэнгмюра в виде

$$a = a_\infty \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (1)$$

При протекании адсорбции из жидкого раствора необходимо учитывать явление конкурентной адсорбции (на поверхности адсорбента, в общем случае, могут адсорбироваться молекулы как адсорбата, так и растворителя).

Совместное влияние природы адсорбента, адсорбата и среды на молекулярную адсорбцию учитывается правилом Ребиндера (правилом уравнивания полярностей):

адсорбция растворенного вещества В на твердом адсорбенте А из среды С (растворителя) будет идти в том случае, если адсорбция вещества В приводит к уравниванию полярностей фаз А и С:

$$\varepsilon_A < \varepsilon_B < \varepsilon_C,$$
$$\varepsilon_A > \varepsilon_B > \varepsilon_C, \qquad (2)$$

где ε_A, ε_B , ε_C — величины диэлектрической проницаемости соответственно адсорбента А, адсорбата В и среды С, характеризующие степень их полярности.

Иными словами правило Ребиндера можно сформулировать следующим образом: полярность адсорбата всегда является промежуточной между полярностями адсорбента и среды, из которой протекает адсорбция.

2.6.2 Адсорбция ионов из растворов электролитов на твердой поверхности

Адсорбция ионов из растворов электролитов может протекать как на незаряженной, так и на заряженной поверхности твердого тела (ионного кристалла). На незаряженной поверхности ионы адсорбируются в чистом виде (без ионной атмосферы), при взаимодействии ионов с поверхностью образуются прочные химические связи; таким образом, речь идет о химической адсорбции, протекающей медленно, необратимо и избирательно (селективно).

Согласно правилу Фаянса — Панета, на незаряженной поверхности твердого тела (например, кристаллов AgC1) способны адсорбироваться ионы трех типов:

1) входящие в состав твердого тела (Ag^+, Cl^-);

2) изоморфные ионам, входящим в состав твердого тела, и способные замещать эти ионы в кристаллической решетке твердого тела (Cu^+, $Bг^-$);

3) ионы, способные образовывать осадки с ионами, входящими в состав твердого тела (s^{2-}, $РЬ^{2+}$).

Ионы, адсорбирующиеся на незаряженной поверхности твердого тела, заряжают ее, сообщая поверхности электрический потенциал, и вследствие этого называются потенциалопределяющими ионами (ПОИ). Так, если мы поместим кристалл AgCl в раствор, содержащий $AgNO_3$, то, очевидно, из присутствующих в растворе ионов только ионы Ag^+ способны адсорбироваться на поверхности ACl, выступая в роли ПОИ и сообщая поверхности положительный заряд:

$$[AgCl]_m\, nAg^+. \qquad (3)$$

Если же мы поместим кристалл ACl в раствор КСl, то в этом случае в

роли ПОИ будут выступать уже ионы Cl^-, которые зарядят поверхность AgCl отрицательно:

$$[AgCl]_m\, nCl^-. \qquad (4)$$

Толщина слоя ПОИ на поверхности твердого тела невелика и равна диаметру этих ионов.

На заряженной вследствие избирательной адсорбции ПОИ поверхности твердого тела за счет кулоновских взаимодействий протекает адсорбция ионов, имеющих заряд, противоположный ПОИ, и называемых противоионами (ПИ). Адсорбция противоионов на заряженной поверхности — это физическая адсорбиция, которая протекает быстро, обратимо и неселективно (если в растворе присутствуют различные ионы, заряженные противоположно ПОИ, то все они, независимо от своей природы, будут способны адсорбироваться на заряженной поверхности). Адсорбировавшиеся противоионы, как правило, не полностью компенсируют заряд ПОИ (полная компенсация достигается только в растворах достаточно высокой концентрации). Таким образом, суммарный заряд слоя ПИ обычно меньше (по абсолютной величине) суммарного заряда слоя ПОВ; часть противоионов, обеспечивающая полную компенсацию заряда ПОИ, находится в растворе, но в непосредственной близости от поверхности: говорят, что часть противоионов располагается в адсорбционном слое (адсорбировавшиеся ПИ), а часть — в диффузном.

Так, в случае кристалла AgCl, помещенного в раствор КС1, в роли противоионов будут выступать ионы K^+:

$$\{[AgCl]_m\, nCl^-\,(n-x)K^+\}^{x-} xK^+. \qquad (5)$$

Противоионы на заряженной поверхности адсорбируются вместе со своей ионной атмосферой (точнее, вместе с их гидратной оболочкой), толщина адсорбционного слоя противоионов равна диаметру гидратированного противоиона.

Адсорбционная способность противоионов снижается при увеличении размера гидратированного иона (при уменьшении размера иона в чистом виде); так, например, для щелочных металлов она уменьшается в следующем порядке:

$$Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+. \qquad (6)$$

Такие ряды называют лиотропными рядами. Адсорбционная способность противоинов зависит также от величины их заряда:

чем выше заряд противоиона, тем больше его способность к адсорбции на заряженной поверхности:

$$Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+. \qquad (7)$$

Потенциалопределяющие ионы в совокупности с противоионами формируют на поверхности ионного кристалла так называемый двойной электрический слой (ДЭС).

2.7 Электрические свойства дисперсных систем. Электрокинетические явления

2.7.1 Формирование двойного электрического слоя

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной поверхности, как и адсорбция, является результатом взаимодействия соприкасающихся фаз благодаря избыточной поверхностной энергии. Стремление гетерогенной системы к уменьшению G_s вызывает определенное ориентирование полярных I молекул и ионов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака и равной величины.

Различают три возможных механизма формирования ДЭС, первым из которых является *поверхностная диссоциация* (ионизация) частиц дисперсной фазы. При внесении мелких частиц вещества в жидкость (например, в воду) поверхностный слой этого вещества начинает растворяться, причем интенсивнее в жидкость будут переходить те ионы, которые сильнее сольватируются этой жидкостью. Так, например, при растворении кристалликов AgI в воду переходят преимущественно катионы Ag^+, которые ввиду меньшего радиуса и большей поверхностной плотности заряда сильнее гидратируются, чем анионы I^-. В результате поверхность частиц заряжается отрицательно, в качестве потенциалопределяющих ионов (ПОИ) выступают анионы I^-, катионы Ag^+ играют роль противоионов (ПИ), а строение структурной единицы образующегося гидрозоля имеет вид

$$\{[AgI]_m \, n \, I^- \, (n - x) \, Ag^+\}^{x-} \, xAg^+ \qquad (1)$$

Заряжение протяженной поверхности и формирование на ней 1 ДЭС происходит таким же образом, как и образование коллоидных частиц неорганозолей.

Вторым механизмом формирования ДЭС является *адсорбция* ионов, причем в этом случае ДЭС может образовываться как в соответствии с правилом Фаянса - Панета, так и при избирательной адсорбции в межфазном слое ионов электролитов, которые не входят, в состав веществ, образующих контактирующие фазы (точнее, ионов, которые способны образовывать труднорастворимые соединения с ионами веществ, входящих в состав этих фаз). Если в водный раствор NaCl внести какой-либо металл, то на поверхности этого металла из раствора будут избирательно адсорбироваться анионы Cl^-, выступая в качестве ПОИ; катионы Na^+ при этом являются противоионами, а строение ДЭС (в форме СЕГ) имеет вид

$$\{[\text{металл}]\ n\text{Cl}^-\ (n-x)\ \text{Na}^+\}^{x-}\ x\text{Na}^+ \qquad (2)$$

Если в растворе находятся ионогенные ПАВ, то на поверхности металлов адсорбируются преимущественно органические ионы, выступая в роли ПОИ, неорганические противоионы формируют ДЭС со стороны водной фазы, поскольку сильнее с ней взаимодействуют.

Если вещества, составляющие фазы системы, не способны обмениваться зарядами (т. е. не являются ни ионогенами, ни ионофорами), то ДЭС может образоваться вследствие ориентирования полярных молекул контактирующих фаз в результате их взаимодействия; в этом и заключается третий, *ориентационный,* механизм формирования ДЭС. Строение образующегося при этом ДЭС определяется *правилом Кёна:* из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая характеризуется более высоким значением диэлектрической проницаемости.

3.6.2 Модели строения двойного электрического слоя.

Все электрические свойства межфазных поверхностей и явления, протекающие на них, обусловлены наличием ДЭС на границе раздела фаз. Количественные связи между параметрами двойного электрического слоя определяются его строением.

ДЭС, сформировавшийся на протяженной межфазной поверхности или на поверхности коллоидных частиц, состоит из двух обкладок: внутренней, которая *образовав потенциалопределяющими ионами* (ПОИ), адсорбировавшимися на поверхности *компактного агрегата (КА), и* внешней, состоящей из *противоионов* (ПИ) *адсорбционного(*АСПИ*)* и *диффузного слоев* (ДСПИ) (рис. 1, 2)

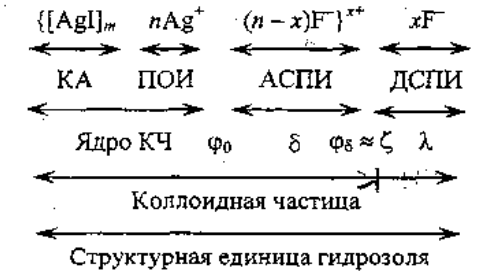


Рисунок 1 – схема строения структурной единицы гидрозоля (СЕГ)

Компактный агрегат вместе с ПОИ (здесь - ионы Ag^+) образуют **ядро коллоидной частицы** (КЧ), поверхность которого имеет потенциа***л*** φ_0**,** называемый ***потенциалом поверхности,*** *или* ***поверхностным потенциалом.*** **В** результате электростатического взаимодействия ядро притягивает из раствора противоионы, формирующие внешнюю обкладку ДЭС (здесь – ионы F^-).

Согласно современной теории строения ДЭС ***(теория Штерна)***, слой ПИ состоит из двух частей: одна часть находится вблизи межфазной поверхности (ядра КЧ) и образует адсорбционный ***с***лой противоионов**,** а другая - диффузный слой противоионов. Толщина АСПИ (δ) равна диаметру

гидратированного противоиона, а толщина ДСПИ (λ) значительно больше и может в десятки и ***с***отни раз превышать δ**.** Такая структура слоя ПИ определяется действием двух факторов: электростатическим полем с потенциалом φ_0**,** стремящимся притянуть ПИ к поверхности частиц, и тепловым движением частиц, способствующим равномерному распределению ПИ по всему объему дисперсной среды.

Ядро коллоидной частицы вместе с АСПИ образуют саму **коллоидную частицу,** а КЧ вместе с противоионами диффузного слоя представляют собой ***структурную единицу гидрозоля*** (СЕГ). Знак заряда КЧ совпадает со знаком заряда ПОИ и определяется как алгебраическая сумма зарядов ПОИ и АСПИ. СЕГ в целом электронейтральна: противоионы диффузного слоя компенсируют заряд коллоидной частицы.

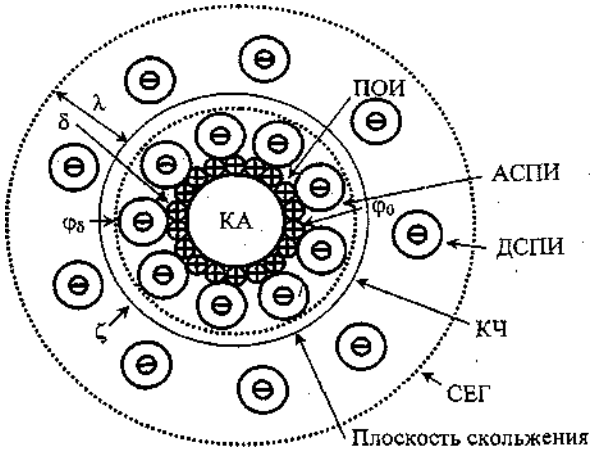


Рисунок.2 - Строение структурной единицы гидрозоля (СЕГ):
ПОИ - потенциалопределяющие ионы;
АСПИ — адсорбционный слой противоионов;
ДСПИ - диффузный слой противоионов;
КЧ - коллоидная частица;
δ - толщина АСПИ; λ- толщина ДСПИ;
φ_0 - потенциал на границе слоев ПОИ/АСПИ;
φ_δ - потенциал на границе слоев АСПИ/ДСПИ;
ζ - потенциал на плоскости скольжения

Поскольку противоионы в ДЭС располагаются неравномерно и по мере удаления от поверхности компактного агрегата их концентрация уменьшается, наблюдается падение потенциала от своего максимального значения на поверхности ядра коллоидной частицы (φ_0) до некоторого значения, близкого к нулю. В пределах АСПИ уменьшение потенциала происходит сильно и прямолинейно, а в ДСПИ - слабой экспоненциально (что объясняется характером распределения противоионов). Потенциал на границе адсорбционного и диффузного слоев (φ_δ) противоионов называют *потенциалом адсорбционного слоя.* Величина этого потенциала определяется зарядом коллоидной частицы и всегда меньше величины заряда поверхности: $|\varphi_\delta| < |\varphi_0|$.

При действии внешнего электрического поля (или под действием других факторов) на гидрозоль может происходить разрыв ДЭС по плоскости, которую

называют *плоскостью скольжения.* Потенциал на ее границе называют *электрокинетическим, или* ζ *-потенциалом.* Положение плоскости скольжения зависит от многих факторов, но часто совпадает с границей адсорбционного и диффузного слоев противоионов, и в этом случае величина ζ-потенциала определяется зарядом коллоидной частицы и численно равна φ_δ ($\zeta \sim \varphi_\delta$).

Рассмотрим некоторые теории, описывающие строение ДЭС.

В *теории Гельмгольца - Перрена* учитывается электростатическое взаимодействие между потенциалопределяющими ионами и противоионами, однако пренебрегается наличием теплового движения ПИ. ДЭС рассматривается как плоский конденсатор, потенциал поверхности которого определяется выражением

$$\phi_0 = \frac{q_S \delta}{\varepsilon \varepsilon_0} \qquad (3)$$

где q_s - поверхностный заряд; δ - толщина АСПИ; ε - диэлектрическая проницаемость ДС; ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума Конденсатор состоит из двух слоев: внутреннего слоя ПОИ и внешнего адсорбционного слоя противоионов, толщина которого равна диаметру гидратированного противоина (δ). Диффузный слой противоионов (ДСПИ) отсутствует. Потенциал линейно уменьшается в АСПИ до нуля ($\varphi_\delta = 0$), а концентрации ПОИ и ПИ скачкообразно изменяются на границе АСПИ и раствора (рис. 3, *а).*

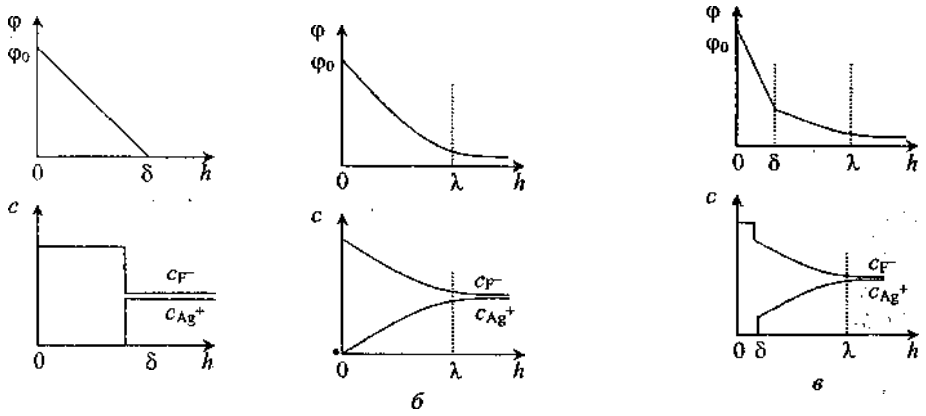


Рисунок.3 - Изменение потенциала и концентрации ионов в пределах СЕГ
в соответствии с теориями Гельмгольца - Перрена *(а),* Гун - Чэпмена *(б)* и Штерна (в):
h - расстояние от поверхности ядра коллоидной частицы

Строение *золя Гельмгольца* можно изобразить следующим образом:

$$\{[AgCl]_m nAg^+ nF\}^\circ \qquad (4)$$

Теория Гельмгольца - Перрена удовлетворительно описывает строение ДЭС в концентрированных растворах электролитов (когда кулоновское

взаимодействие между обкладками ДЭС преобладает над тепловым движением ионов и размыванием АСПИ можно пренебречь).

В *теории Гуи - Чэпмена* предполагается, что электростатическое (кулоновское) взаимодействие между ПОИ и ПИ полностью уравновешивается тепловым движением ионов, вследствие чего АСПИ не образуется, и все противоионы располагаются в диффузном слое толщиной λ. Потенцил экспоненциально уменьшается в ДСПИ, а концентрации ПОИ и ПИ также экспоненциально изменяются в ДСПИ и на его границе становятся равными концентрациям ионов в объеме раствора (рис. 9.3, *б).* Строение *золя Гуи* изображается следующим образом:

$$\{[AgCl]_m\ nAg^+\}^{"+}\ nF^- \qquad (5)$$

Теория Гуи - Чэпмена удовлетворительно описывает строение ДЭС в разбавленных растворах электролитов или при высоких температурах (когда тепловое движение сильно выражено).

В *теории Штерна* (современной теории строения ДЭС, объединяющей теории Гельмгольца - Перрена и Гуи - Чэпмена) учитывается как-сильное кулоновское взаимодействие между ПОИ и ПИ, так и тепловое движение ПИ, а также специфическая адсорбция противоионов под действием некулоновских (ван-дерваальсовых) сил. Вследствие этого в слое противоионов выделяют две части: вннутреннюю (адсорбционный слой противоионов толщиной δ) и внешнюю (диффузный слой противоионов толщйной λ).

В АСПИ потенциал снижается линейно, а в ДСПИ - экспненциально. Концентрации катионов и анионов скачкообразно уменьшаются на границе АСПИ И ДСПИ, а в ДСПИ экспоненциально приближаются к значениям, отвечающим концеетрациям ионов в объеме раствора (рис. 9.3, *в*). *Золь Штерна* имеет следующее строение:

$$\{[AgCl]_m nAg^+\ (n-x)F^-\}^{x+}\ xF^- \qquad (6)$$

2.8 Способы получения дисперсных систем

Все методы получения дисперсных систем можно разделить на две основные группы: диспергирование (top down), конденсация (физическая и химическая) (bottom up). Иногда в отдельную группу выделяют пептизацию (адсорбционная, диссолюционная и химическая), являющуюся, по сути, разновидностью метода диспергирования.

2.8.1 Диспергирование

Диспергирование — это дробление или измельчение вещества (с целью увеличения степени его дисперсности). Диспергирование может происходить под действием механического, ультразвукового или электрического

воздействия. В зависимости от агрегатного состояния диспергируемой фазы процесс диспергирования может называться:

1) истирание или измельчение, если диспергируется твердая фаза;
2) распыление, если диспергируется жидкость;
3) барботаж, если диспергируется газовая фаза.

Основной особенностью диспергационного метода получения дисперсных систем являются большие затраты энергии, которая в соответствии с уравнением Ребиндера (1) расходуется на деформирование измельчаемого объекта и преодоление когезионных сил при увеличении площади поверхности раздела фаз:

$$W_{\text{дисп}}=W_{\text{lдеф}}+W_{\text{ког}} \qquad (1)$$

Для облегчения процесса измельчения твердых тел используют так называемые *понизители твердости (прочности).* В качестве понизителей прочности выступают:

- жидкие или легкоплавкие металлы (при разрушении, например резании или шлифовке, твердых тугоплавких металлов);
- растворы электролитов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) или просто вода (при измельчении неорганических минералов);
- органические вещества (разрушение органических монокристаллов и материалов).

Облегчение разрушения материалов за счет добавления в систему понизителей прочности основано на *эффекте Ребиндера* (эффекте адсорбционного понижения прочности твердых тел),который заключается в том, что вследствие адсорбции понизителей прочности (в роли которых выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ)) на поверхности твердых тел происходитуменьшение их поверхностной энергии (Cy = 05); в итоге разрушение твердых тел протекает с меньшими энергетическими затратами. Кроме того, адсорбирующиеся в трещинах и на других дефектах поверхности твердых тел молекулы или ионы ПАВ создают там расклинивающее давление, что облегчает деформирование твердых тел на первой стадии измельчения.

2.8.2 Физическая и химическая конденсация

При *физической конденсации* пересыщение в системе достигается физическими методами — уменьшением температуры, увеличением давления и т. д.

При *химической конденсации* новая фаза также образуется в пересыщенном растворе, однако пересыщение в данном случае достигается в результате протекания химической реакции (гидролиза, обмена, окисления-восстановления (ОВР)), в ходе которой образуется труднорастворимое соединение (или газ).

2.8.3 Пептизация, ее виды

Помимо диспергирования и конденсации (химической и физической) среди методов получения дисперсных систем иногда выделяют пептизацию (представляющую собой, по сути, разновидность диспергирования). Строго говоря, под *пептизацией* понимают перевод свежего осадка во взвешенное состояние (в золь).

Осадок должен быть свежим, поскольку при его выдерживании в течение некоторого времени образуются более или менее прочные связи между частицами, что препятствует их переводу во взвешенное состояние. Различают три вида пептизации: адсорбционную, диссолюционную и химическую.

При адсорбиионной пептизации к свежему осадку, частицы которого не содержат двойного электрического слоя (ДЭС), добавляют электролит, содержащий ионы, которые способны адсорбироваться на незаряженной поверхности твердого тела, формируя на поверхности частицы ДЭС и тем самым стабилизируя ее.

Диссолюционная пептизация осуществляется следующим образом. Свежий осадок, содержащий ДЭС, просто промывают большим количеством воды. При этом происходит размывание адсорбционного слоя противоионов (АСПИ), и часть ионов этого слоя переходит в дисперсионную среду, образуя диффузный слой противоионов (ДСПИ). Коллоидная частица при этом заряжается, и образующийся в результате диссолюционной пептизации из свежего осадка золь приобретает относительную устойчивость:

При *химической пептизации* к частицам свежеполученного (свежеобразовавшегося) осадка, не содержащего ДЭС, добавляют электролит, ионы которого сами не способны адсорбироваться на незаряженной поверхности частиц осадка; однако в результате химического взаимодействия электролита-пептизатора с частицами осадка происходит растворение их тонкого поверхностного слоя, вследствие чего в среде образуются ПОИ, способные стабилизировать частицы гидрозоля.

2.8.4 Лиофильные дисперсные системы. Мицеллы, их виды

Критическая концентрация мицеллообразования.

Лиофильные дисперсные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами (или ионами) дисперсионной среды. Эти системы являются термодинамически устойчивыми и могут образовываться самопроизвольно как в результате диспергирования, так и в процессах конденсации.

Возможность самопроизвольного образования таких систем обусловлена тем, что возрастание поверхностной энергии

$$\Delta G_s = \sigma \Delta S \qquad (2)$$

вследствие диспергирования при увеличении площади поверхности или в результате конденсации за счет образования новой поверхности раздела фаз компенсируется ее убылью.

$$\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

за счет сольватации образующихся частиц дисперсной фазы молекулами дисперсионной среды (сольватация — экзотермический процесс, $\Delta H < 0$) и участия этих частиц в броуновском движении ($\Delta S > 0$). Кроме того, необходимо учесть вклад в энтропию системы поверхностного слоя частиц дисперсной фазы, который упорядочивается в процессах коагуляции (агрегации), что также термодинамически невыгодно с точки зрения энтропийного фактора.

В результате общее изменение энергии

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (4)$$

имеет отрицательный знак, и такие системы, как указывалось выше, способны самопроизвольно образовываться и являются термодинамически устойчивыми (в отличие от гидрофобных гидрозолей различных неорганических соединений).

К лиофильным дисперсным системам относятся мицеллярные (коллоидные) растворы различных типов, образующиеся из молекул (или ионов) коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) как в полярных, так и в неполярных растворителях, а также микроэмульсии (критические эмульсии).

Условие самопроизвольного диспергирования (критерий Ребиндера — Щукина) выглядит следующим образом:

$$\sigma d^2 < bkT \quad (5)$$

где σ — межфазное поверхностное натяжение (поверхностное натяжение на границе раздела фаз «дисперсная фаза — дисперсионная среда»); d — размер образующихся частиц дисперсной фазы; b — коэффициент, учитывающий форму частиц и изменение энтропии системы за счет диспергирования (b = 15—30); k — постоянная Больцмана; T— температура.

Как видно из критерия Ребиндера — Щукина, самопроизвольное диспергирование может происходить при достаточно сильном снижении межфазного поверхностного натяжения, которое должно быть тем больше, чем меньше должен быть размер образующихся при самопроизвольном диспергировании частиц дисперсной фазы.

Повышение температуры способствует самопроизвольному диспергированию, во-первых, по причине энтропийного фактора, а, во-вторых, за счет того, что с ростом температуры наблюдается понижение поверхностного натяжения. Именно при увеличении температуры образуются так называемые критические эмульсии, или микроэмульсии.

Типичными примерами лиофильных дисперсных систем являются мицеллярные растворы, образующиеся в растворах коллоидных ПАВ при повышении концентрации растворов. Особенностью коллоидных ПАВ является то, что при малых концентрациях растворы являются молекулярными (истинными), а при увеличении концентрации в них появляются мицеллы (агрегаты), образованные дифильными молекулами ПАВ:

$$nM \rightarrow (M)_n$$

где n — число агрегации.

Концентрация, при которой в растворе начинают образовываться мицеллы, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), которая обычно невелика и составляет ~10^{-3}-10^{-5} моль* $л^{-1}$.

Образовавшиеся мицеллы в зависимости от природы ПАВ имеют различное строение (рис.1) и находятся в термодинамическом равновесии с молекулами ПАВ в растворе.

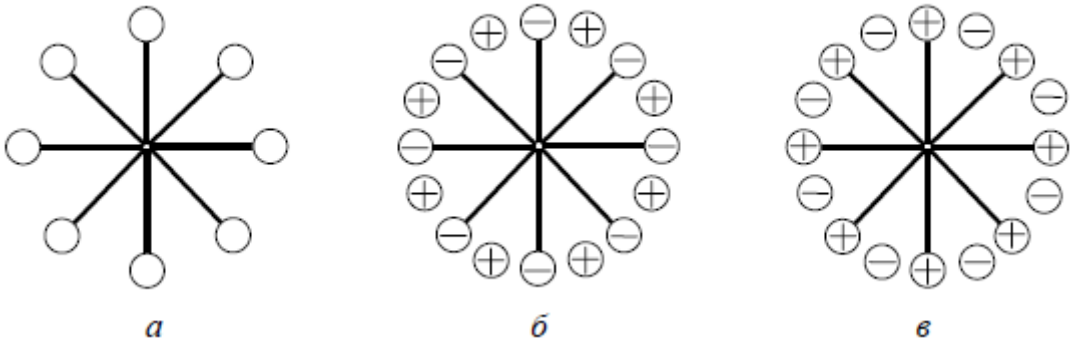


Рисунок 1 - Вид сферических прямых мицелл неионогенного (а), анионактивного (6) и катионактивного (в) ПАВ в полярном растворителе

Образующиеся в полярных растворителях мицеллы направлены полярной частью наружу, а неполярной обращены внутрь и называются прямыми мицеллами.

В неполярных растворителях наблюдается обращение мицелл: полярные части дифильных молекул коллоидных ПАВ направлены внутрь мицеллы, а неполярные обращены наружу, к растворителю; такие мицеллы называют обратными.

При повышении концентрации ПАВ (с > ККМ) протекают одновременно два процесса:

1) увеличение числа мицелл;

2) усложнение формы (вида) мицелл.

Так, при повышении концентрации ПАВ сферические мицеллы переходят в цилиндрические, а последние — в ленточные или пластинчатые и т. д. В результате образуются объемные мицеллы (рис. 2).

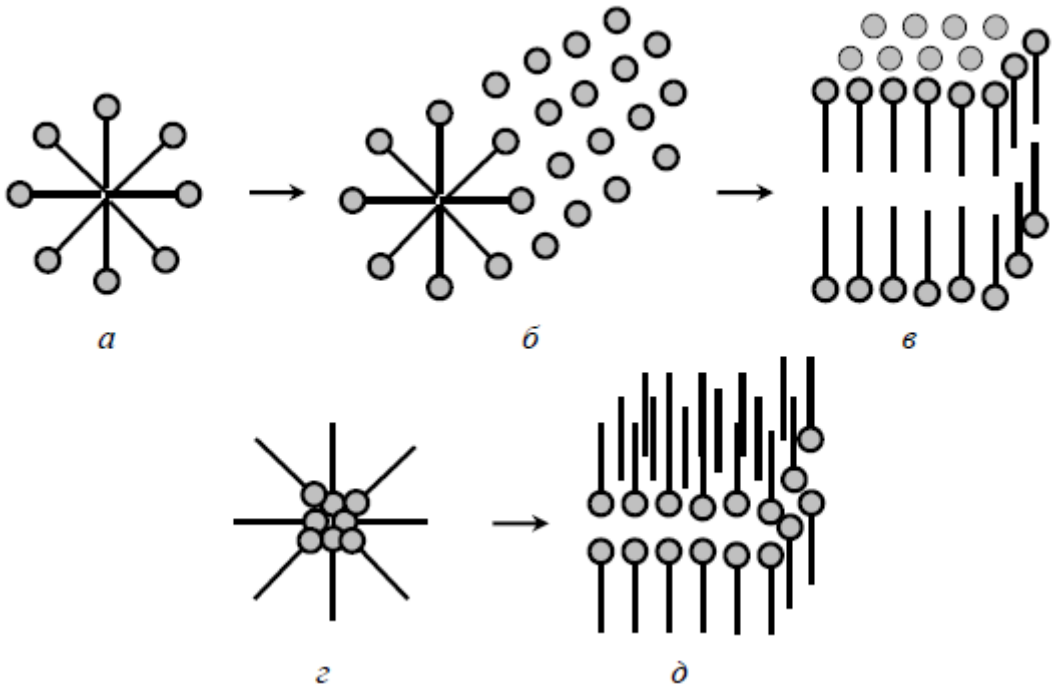


Рисунок 2 - Усложнение формы мицелл
а, г— сферические; 6 — цилиндрическая;
в, д — пластинчатые в полярном (а—в) и неполярном (г, д) растворителях

Помимо рассмотренных на рис. 2 мицелл в растворах коллоидных ПАВ могут образовываться более сложные (двухслойные, трубчатые и др.) мицеллы.

Структуры с упорядоченным расположением объемных мицелл называют жидкими кристаллами. Последние характеризуются анизотропией свойств (зависимостью от направления). Увеличение общего содержания ПАВ в растворе уменьшает подвижность мицелл и приводит к возрастанию вязкости системы вплоть до потери текучести с образованием геля.

Следовательно, наблюдаются следующие виды равновесия между тремя типами систем:

Молекулярный раствор ПАВ ⟷ Коллоидный (мицеллярный) раствор ПАВ (золь) ⟷ Гель

Равновесие в системе может смещаться при изменении концентрации или температуры. В этом заключается обратимость лиофильных мицеллярных систем. Таким образом, растворам коллоидных ПАВ присуще явление *тиксотропии,* т. е. возможность перехода системы из свободнодисперсного (золь) в связнодисперсное (гель) состояние и обратно.

2.8.5 Критическая концентрация мицеллообразования,способы ее определения.

Коллоидные ПАВ (к-ПАВ) представляют собой вещества, которые при малых концентрациях образуют истинные (молекулярные) растворы, а при

концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), — коллоидные, или мицеллярные, растворы. Величина ККМ для практически важных к-ПАВ очень мала и при комнатной температуре составляет 10^{-3}—10^{-5} моль/л.

При ККМ в растворах к-ПАВ образуется значительное количество мицелл (агрегатов, образованных молекулами или ионами к-ПАВ), что приводит к существенному изменению различных физико-химических свойств растворов. Методы определения ККМ основаны на регистрации резкого изменения физико-химических свойств растворов ПАВ в зависимости от концентрации.

2.9 Системы с жидкой дисперсионнои средой

2.9.1 Суспензии, их классификация и свойства

Суспензии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсную фазу образуют частицы твердого тела с размером более сотни нанометров, а дисперсионной средой является жидкость, чаще всего вода. Таким образом, суспензии представляют собой ДС типа Т/Ж (иногда суспензии называют взвесями порошков в жидкостях). Размер частиц ДФ в суспензиях таков, что коллоидные растворы (золи, или высокодисперсные системы) по своей дисперсности ($^{10-9}$ м<d<10^{-7} м) занимают промежуточное положение между суспензиями (10^{-7}м < d) и истинными растворами (d < 10^{-9} м). Вследствие этого суспензии но своим свойствам отличаются от коллоидных растворов настолько, насколько коллоидные растворы отличаются от истинных. Поскольку размер частиц дисперсной фазы в суспензиях довольно велик, для суспензий практически не выражены броуновское движение и диффузия, однако весьма характерно явление седиментации (в суспензиях с очень мелкими размерами частиц устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие).

Суспензии разделяют на различные группы. В зависимости от природы дисперсионной среды различают водные суспензии (ДСр — вода) и органосуспензии (ДСр — любая органическая жидкость).

Исходя из размеров частиц дисперсной фазы суспензии классифицируют на грубые (10^{-4} м<d), тонкие ($5*10^{-7}$ м<d<10^{-4} м) и мути (10^{-7} м<d< $5*10^{-7}$ м). В зависимости от концентрации частиц дисперсной фазы различают разбавленные суспензии, или взвеси, и концентрированные суспензии, или пасты. Взвеси представляют собой свободно-, а пасты — связнодисперсные системы.

Суспензии получают двумя основными способами — *диспергационным и конденсационным.*

2.9.2 Седиментационная и агрегативная устойчивость суспензий

Суспензии подразделяются на:

- агрегативно устойчивые суспензии - оседание частиц происходит медленно и формируются плотные осадки. Распределение частиц ДФ по объему осадка определяется соотношением между силой тяжести, молекулярным притяжением частиц и силами отталкивания между частицами (именно эти силы обеспечивают агрегативную устойчивость суспензий).
- агрегативно неустойчивые суспензии - оседание частиц ДФ происходит значительно быстрее вследствие образования агрегатов. Образующиеся в этом случае осадки являются неплотными, а зачастую — рыхлыми.

Агрегативная устойчивость разбавленных суспензий сходна с агрегативной устойчивостью золей; при этом по сравнению с золями суспензии агрегативно более устойчивы из-за того, что межфазная поверхность в них менее развита.

Для достижения агрегативной устойчивости суспензий необходимо выполнение хотя бы одного из условий:

- смачиваемость поверхности частиц ДФ дисперсионной средой;
- наличие в системе стабилизатора.

Для повышения агрегативной устойчивости в систему добавляют стабилизаторы, в качестве которых могут выступать низкомолекулярные электролиты (электростатический фактор устойчивости), коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также высокомолекулярные соединения (ВМС).

2.9.3 Методы разрушения разбавленных суспензий

Разрушения разбавленных суспензий можно добиться различными способами:

1) механическим воздействием – методики основаны на седиментационной неустойчивости суспензий и применимы для агрегативно-неустойчивых систем (отстойники, центрифуги, фильтры);

2) термическим воздействием замораживание, высушивание – большие энергозатраты;

3) химическим (реагентным) воздействием – за счет снижения электростатического фактора устойчивости или адсорбционно-сольватационного фактора устойчивости;

4) электрическим воздействием (применимо для суспензий, частицы которых несут на себе заряд) – большие энергозатраты.

2.9.4 Пасты, их свойства, устойчивость и разрушение

Пасты представляют собой высококонцентрированные суспензии, обладающие структурой, под которой в данном случае понимают пространственную сетку, образованную частицами дисперсной фазы, в петлях

которой находится дисперсионная среда.

Пасты занимают промежуточное положение между порошкамии разбавленными суспензиями. Соответственно, пасты можно получить двумя способами:

- растирая порошок в вязкой жидкости (так, некоторые виды зубных паст готовят путем смешивания мела с вязкой жидкостью, полученной путем варки крахмала в водном растворе глицерина с добавлением небольшого количества ПАВ);
- путем седиментации (или частичного высушивания) разбавленной суспензии.

Определяющей характеристикой пасты, независимо от способа получения, является наличие в ней структурно-пространственного каркаса, образованного сцепившимися между собой частицами ДФ.

Минимальную концентрацию ДС, при которой в ней возникают такие структуры, называют критической концентрацией структурообразования (ККС).

На структурообразование влияют следующие факторы:

1) агрегативная устойчивость разбавленной суспензии (предшественника пасты);

2) концентрация частиц дисперсной фазы суспензии;

3) влияние размеров частиц (степени дисперсности) ДФ;

4) влияние формы частиц.

Потому как пасты представляют собой структурированные системы, то для них определяющими являются их структурномеханические свойства, характеризующиеся такими параметрами, как вязкость, упругость и пластичность. Поскольку пасты представляют собой коагуляционные структуры, то их механические свойства определяются, главным образом, механическими свойствами межчастичных жидких прослоек и обусловливаются совокупностью двух различных основных причин:

- молекулярным сцеплением частиц ДФ в местах контакта;
- наличием тончайшей пленки дисперсионной среды в местах контакта между частицами.

Для паст, как и для любых коагуляционных структур, характерны следующие свойства: невысокая механическая прочность (обусловленная низкой прочностью коагуляционного контакта — $<10^{-10}$ Н), тиксотропия, синерезис, ползучесть, пластичность и набухание.

В отличие от взвесей (разбавленных суспензий) пасты (высококонцентрированные суспензии) седиментационно устойчивы вследствие фиксации положения частиц ДФ в сплошной пространственной структурной сетке в результате возникновения коагуляционных (или атомных) контактов между частицами.

Разрушение пространственных структур в пастах представляет собой достаточно сложный процесс, поскольку по мере увеличения степени разрушения существенно изменяется сам механизм распада структуры. Обычно выделяют три основных этапа разрушения структуры:

1) разрушение сплошной пространственной сетки с распадом структуры на отдельные агрегаты;

2) разрушение агрегатов, сопровождающееся уменьшением их размеров и ростом числа как агрегатов, так и отдельных частиц;

3) предельное разрушение структуры при полном отсутствии агрегатов из частиц.

2.9.5 Эмульсии, их классификация, свойства и применение

Эмульсиями называют микрогетерогенные системы, состоящие из двух взаимонерастворимых жидкостей, распределенных одна в другой в виде капелек.

Эмульсии обычно классифицируют по двум признакам:

1) в зависимости от концентрации дисперсной фазы (φ_d): разбавленные (φ_d < 0,1 об. %), концентрированные (0,1 об. %<φ_d<74 об. %) и высококонцентрированные (желатинированные) (74 об. % < φ_d) ;

2) исходя из полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды: эмульсии I рода (или прямые) — М/В и эмульсии II рода (или обратные) —В/М (Любую полярную жидкость принято обозначать буквой «В» (вода), а неполярную — буквой «М» (масло)).

В прямых эмульсиях капельки неполярной жидкости (масла) распределены в воде, в обратных — капельки полярной жидкости (воды) распределены в масле.

Основными характеристиками, определяющими свойства эмульсий, являются дисперсность эмульсии, ее устойчивость во времени, а также концентрация частиц дисперсной фазы.

Разбавленные эмульсии обычно тонкодисперсны и по свойствам близки к лиофобным золям. Для них характерны броуновское движение, диффузия, светорассеяние и т. д., и они являются седиментационно устойчивыми.

Высококонцентрированные эмульсии по своим свойствам близки к структурированным коллоидным системам - гелям.

Капли в концентрированных эмульсиях обычно достаточно крупные и различимы в оптический микроскоп. Эти эмульсии седиментационно неустойчивы; капли ДФ вследствие высокой концентрации находятся в постоянном контакте и легко коалесцируют. Устойчивость концентрированных эмульсий полностью зависит от наличия, природы и концентрации эмульгатора.

Агрегативная устойчивость эмульсий представляет собой их способность противостоять коалесценции, т. е. сохранять постоянными во времени размеры частиц капель дисперсной фазы. К основным факторам устойчивости эмульсий относятся электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический.

2.9.6 Жидкие пены

Пены представляют собой грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой — жидкость в виде тонких пленок. В соответствии с агрегатным состоянием ДФ и ДСр пены записывают в виде дроби Г/Ж. Термин «грубодисперсные» в определении пен обозначает, что пузырьки газа в них могут иметь макроразмеры вплоть до 10 см. Термин «высококонцентрированные» значит, что объемная концентрация пузырьков газа (φ_d) должна быть более 74 об. %. При этом пузырьки газа (ячейки пены) в монодисперсных пенах имеют форму пентагонального додекаэдра (рис. 1).

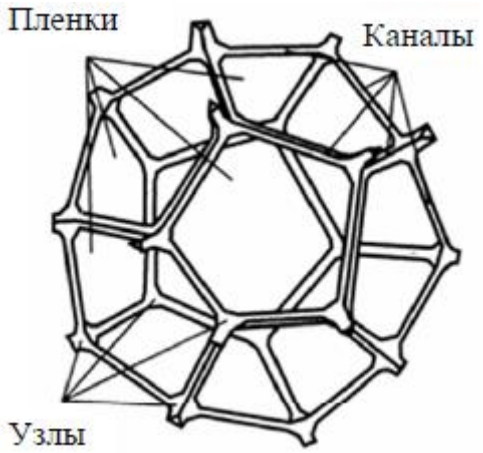


Рисунок 1 - Строение ячейки пены

Классифицируют пены по такой важной характеристике, как кратность пены, которую определяют как

$$\beta=V_п/V_ж=(V_г+V_ж)/V_ж \quad (1)$$

где $V_п$ - объем пены; $V_ж$ — объем жидкости, использованной для получения пены; $V_г$ — объем газовой фазы в пене.

Если кратность пен β <10, то пены называют жидкими (влажными, или низкократными); если β = 10-1000, то сухими (иногда пены с кратностью β = 10-100 относят к полусухим, а собственно сухими считают пены, для которых β > 100).

Образование устойчивой пены в чистой жидкости невозможно, поэтому для получения пен используют специальные вещества — стабилизаторы, часто называемые пенообразователями.

Как и любую ДС, пены получают двумя путями: диспергированием (из грубодисперсных систем) и конденсацией (из истинных растворов). Основными характеристиками пен являются их кратность, дисперсность, устйчивость во

времени.

К наиболее важным реологическим свойствам пены относятся предельное напряжение сдвига и вязкость.

Пены обладают только относительной устойчивостью, которую подразделяют на два вида:

- кинетическую (седиментационную) устойчивость — способность системы сохранять неизменным во времени распределение частиц ДФ в объеме ДСр (способность противостоять силе тяжести);
- агрегативную устойчивость — способность сохранять неизменными размеры (дисперсность) и индивидуальность частиц ДФ.

Для стабилизации пен, помимо ПАВ, применяют специальные добавки.

Наряду со стабилизацией, важной проблемой является разрушение пен, которые необходимо уничтожать при производстве антибиотиков и других лекарственных препаратов, бумаги, сахара, дрожжей, пива, томатного сока, при очистке сточных вод, при обработке пряжи и тканей и т. д.

Возможны два пути борьбы с пеной: предупреждение пенообразования и разрушение образовавшейся пены.

Способы разрушения пен можно разделить на химические (при помощи пеногасителей) и нехимические.

2.10 системы с газообразной дисперсионной средой

2.10.1 Аэрозоли, их классификация и свойства

Аэрозолем называется ультрамикрогетерогенная или микрогетерогенная свободнодисперсная система, в которой частички твердого вещества или капельки жидкости взвешены в газе. Условным обозначением аэрозолей является следующее: Т/Г, Ж/Г.

По агрегатному состоянию аэрозоли делят на туманы (Ж/Г), дымы, или пыли (Т/Г), и смоги (Ж + Т/Г). В соответствии с дисперсностью различают туманы (Ж/Г, 10^{-7} м<d< 10^{-5} м), дымы (Т/Г, 10^{-9} м<d< 10^{-5} м) и пыли (Т/Г, 10^{-5} м< d). В зависимости от метода получения классифицируют конденсационные и диспергационные аэрозоли.

Особенности молекулярно-кинетических свойств аэрозолей обусловлены низкой концентрацией частиц ДФ, малыми вязкостью и плотностью ДСр. Вследствие этого движение частиц в аэрозолях происходит намного интенсивнее, чем в лиозолях.

Если радиус частиц ДФ невелик (r < 10^{-7} м), то $I_{сед} << I_{диф}$; при этом седиментацией можно пренебречь — в системе идет интенсивная диффузия, в результате которой частицы достигают стенок сосуда и прилипают к ним. Если частицы аэрозоля достаточно велики (r> 10^{-6} м), то $I_{сед} >> I_{диф}$; при этом диффузией можно пренебречь — в системе идет быстрая седиментация и частицы ДФ оседают на дно сосуда.

2.10.2 Порошки.

Порошками называют высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются твердые частицы, а дисперсионной средой — воздух или другой газ. Условным обозначением порошков является следующее: Т/Г.

По форме частиц различают равноосные (изометрические), волокнистые и плоские порошки. Исходя из межчастичного взаимодействия выделяют связнодисперсные (частицы сцеплены между собой, т. е. система обладает некоторой структурой) и свободнодисперсные порошки (сопротивление сдвигу обусловлено только трением между частицами). В зависимости от размеров частиц ДФ классифицируют пески (10^{-5} м<r <10^{-3} м), пыли

(10^{-6} м<r< 10^{-5} м) и пудры (r < 10^{-6} м).

2.11 системы с твердой дисперсионной средой

2.11.1 Твердые пены

.

В дисперсных системах типа Т/Г пузырьки газа окружены твердой оболочкой; подобные системы называются твердыми пенами. В отличие от жидких пен у твердых каркас, образованный ДСр, обладает прочностью и может противостоять внешнему усилию. Кратность твердых пен определяется соотношением

$$\beta=V_п/V_т=(V_г+V_т)/V_т \qquad (1)$$

где $V_п$, $V_т$,$V_г$ — объем пены, твердого каркаса, формирующего дисперсионную среду, и газовых включений соответственно.

К твердым пенам относятся пенопласты, поропласты, пеностекло.

2.11.2 Капиллярно-пористые тела

.

Особыми свойствами обладают *капиллярно-пористые тела,* твердая дисперсионная среда которых пронизана порами капиллярных размеров. Если капилляры заполнены газом, то эти тела образуют систему Г/Т, если жидкостью — то Ж/Т. В случае, если жидкость заполняет только часть пор, образуется система типа Г, Ж/Т.

2.11.3 Композиционные материалы

Композиционные материалы представляют собой системы, состоящие из двух (и более) различных твердых фаз (Т/Т). Сплошная фаза (ДСр) в этом случае называется матрицей (основой), а распределенная в ней в виде частиц, волокон или пленок (ДФ) — наполнителем, или упрочнителем. Если в качестве матрицы выступает полимер, то его обычно называют связующим.

Композиционные материалы не являются просто комбинацией составляющих их элементов, а обладают новыми, присущими только им, в силу

их особого строения, свойствами, которые можно регулировать путем изменения адгезии между матрицей и наполнителем, вариацией количественного соотношения между компонентами (концентрацией наполнителя), заменой одного наполнителя другим, а также изменением формы и размеров частиц наполнителя. За счет этого можно в широких пределах регулировать прочность, упругость, эластичность, пластичность, истираемость, жаропрочность, звукопоглощаемость, электропроводность и другие функциональные свойства композиционных материалов.

Главным условием образования композиционного материала является хорошая адгезия между наполнителем и матрицей, которая способствует уплотнению матрицы за счет уплотнения поверхностных слоев на межфазных границах, а также передаче нагрузок от одной фазы к другой, что обеспечивает хорошие конструкционные свойства композитов.

Природа наполнителя, дисперсность и форма его частиц во многом определяют прочностные, упругие и другие механические свойства пространственных сеток. Минеральные наполнители увеличивают жесткость материала, рост дисперсности волокон приводит к увеличению упругой деформации. Каучукоподобные наполнители придают материалу эластичность и ударную прочность.

К композиционным относятся материалы, образующиеся при направленной кристаллизации эвтектических структур. Моно- и поликристаллические нити или частицы внутри сплошной фазы формируются при твердении расплавов с добавлением катализаторов кристаллизации. Таким способом получают металлические и стеклокристаллические материалы (ситаллы), а также некоторые виды керамики и минеральных бетонов.

Примерами композитов с полимерной матрицей являются резина и эбонит. В качестве наполнителя каучуковой матрицы резины используют сажу или белую сажу (гидрофобизованный высокодисперсный диоксид кремния), которые резко повышаюпрочность резины. В то время как резина обладает эластическимсвойствами, эбонит представляет собой твердый материал высокой прочности, матрицей которого является вулканизированный сырой каучук, а наполнителем — сажа, антрацитовая пыль и др.

При изготовлении стеклопластиков для армирования полимеров используют волокнистые наполнители. Стекловолокно получают путем продавливания стекломассы через фильеры, при разделении ее струи перегретым паром, сжатым воздухом и т. д. Матрицей в стеклопластиках обычно являются эпоксидные или полиэфирные смолы, с которыми у стекла обеспечивается удовлетворительная адгезия. Стеклопластики при низкой плотности характеризуются прочностью, приближающейся к прочности стали, и используются при изготовлении труб, баков, контейнеров, вагонов и др.

Примером металлического композиционного материала является спеченный алюминиевый порошок (САП), представляющий собой алюминий, упрочненный дисперсными частицами оксида алюминия.

Керметы сочетают свойства керамики (тугоплавкость, высокие твердость и жаростойкость) и металлов (высокие электропроводность, пластичность и др.)

и относятся к металлокерамическим материалам.

Из композиционных материалов на минеральной основе можно отметить стеклокристаллические материалы — ситаллы, которые получают путем частичной кристаллизации стекла при наличии катализатора кристаллизации. В качестве сырья для ситаллов используют отходы стекольного производства, металлургические шлаки и т. д.

2.12 Высокомолекулярные соединения

2.12.1 Коллоидная химия высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярными соединениями (ВМС), или полимерами, называют вещества, состоящие из большого числа одинаковых звеньев (мономеров) и характеризующиеся большой молекулярной массой. Различают природные и синтетические ВМС.

К первым относятся белки, крахмал, целлюлоза и многие другие полисахариды; примерами последних являются полиэтилен, фторопласты, полиамид, полистирол и т. д. Значительная часть природных ВМС, в отличие от синтетических, способна растворяться в воде.

Молекулярная масса ВМС очень велика и составляет порядка 10^4—10^5 а. е. м. (для сравнения, молекулярная масса воды равна 18 а. е. м.); размеры макромолекул полимеров также велики и в вытянутом состоянии могут достигать микрометра, т. е. соизмеримы с размерами частиц дисперсной фазы в коллоидных растворах и микрогетерогенных системах. Поскольку температура кипения ВМС намного выше температуры разложения, они существуют только в жидком или твердом состоянии.

Растворы ВМС обладают свойствами как истинных, так и коллоидных растворов, а также рядом специфических, присущих только им, свойств, а именно:

1) как коллоидные растворы они способны переходить в золь при замене растворителя; в них может протекать студнеобразование (что аналогично гелеобразованию для коллоидных растворов); для растворов ВМС характерны броуновское движение, диффузия и рассеяние света; в растворах ВМС могут образовываться ассоциаты молекул, размеры которых соизмеримы с размерами частиц ДФ эмульсий, суспензий и пен;

2) как истинные растворы они лиофильны, т.е. способны образовываться самопроизвольно (сухой остаток ВМС при контакте с растворителем может переходить в раствор) и являются термодинамически устойчивыми;

3) для растворов ВМС характерны анизотропия вязкости в зависимости от структуры и свойств растворителя, что можно отнести к их специфическим свойствам.

В зависимости от природы растворителя ВМС могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы. Так, желатин, представляющий собой белок (природное ВМС), при нагревании в воде образует истинный раствор. При замене воды на этиловый спирт истинный раствор желатина переходит в

коллоидный (золь). Натуральные и синтетические каучуки растворимы в бензине, бензоле и других углеводородных растворителях, но нерастворимы в воде и образуют в ней коллоидные растворы, называемые латексами.

2.12.2 Структура макромолекул и свойства растворов высокомолекулярных соединений

В зависимости от строения полимерной цепи различают линейные, разветвленные и пространственные (сетчатые, или сшитые) макромолекулы (рис. 1).

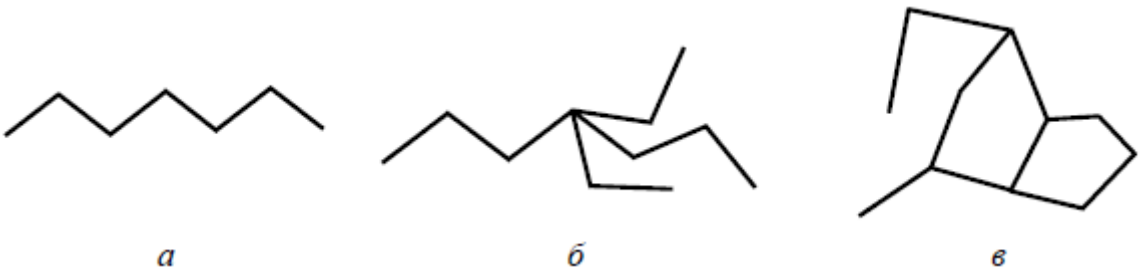


Рисунок 1 - Линейная (а), разветвленная (6) и пространственная (в) структуры макромолекул ВМС

По способности к электролитической диссоциации ВМС разделяют на нелектролиты и полиэлектролиты, среди которых различают поликислоты, полиоснования и полиамфолиты.

Для полимеров характерно наличие двух типов связи:

- химические связи, соединяющие атомы в полимерной цепи (энергия связи порядка десятков и сотен килоджоулей на моль);
- межмолекулярные связи, возникающие за счет сил Ван-дер-Ваальса (или водородных связей) и связывающие между собой макромолекулярные цепи и звенья (энергия связи порядка единиц и десятков килоджоулей на моль).

Наличие двух типов связей обусловливает вращение мономерных звеньев и гибкость макромолекул, что позволяет им принимать различные конформации. Конформациями называют пространственные энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате вращения звеньев вокруг химических связей (без их разрыва). В результате конформационных изменений макромолекулы могут принимать различную форму: линейную, клубка, глобулы.

Под глобулой понимают частицу, образованную из скрученной макромолекулы. В отличие от клубка, размеры которого вследствие конформационных флуктуаций могут изменяться, а сама форма образуется за счет преимущественного взаимодействия между звеньями, в глобуле осуществляется связь между соседними звеньями, и макромолекула как бы сворачивается на себя.

В результате глобула имеет постоянные размеры, а ее плотность приближается к плотности соответствующего ВМС.

Растворители способны влиять на конформационную форму

макромолекул полимера и за счет этого изменять вязкость раствора.

2.12.3 Набухание

При взаимодействии ВМС с растворителем происходит их набухание, под которым понимают увеличение объема и массы полимера во времени при контакте с растворителем. При набухании объем и масса полимера могут возрасти в 10-15 раз. Следует понимать, что при набухании происходит увеличение массы не самого полимера, а так называемой «полимерной матрицы», состоящей из полимера и связанного им растворителя. Состояние полимера (ВМС) в растворе характеризуют при помощи гидродинамического объема, представляющего собой объем полимерного клубка (молекулы ВМС) в растворе. Величина гидродинамического объема зависит от молекулярной массы полимера, а также от интенсивности взаимодействия ВМС и растворителя, и может изменяться в широких пределах.

Количественной мерой набухания является степень набухания:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} = \frac{V - V_0}{V_0} \qquad (1)$$

где m, V — соответственно масса и объем набухшего полимера;

m_0, V_0 — соответственно масса и объем сухого полимера.

Набухание может быть ограниченным и неограниченным. В случае ограниченного набухания степень набухания полимера достигает предельного при данной температуре значения (α_∞) (рис.2, кривая 1) и после этого не изменяется. При неограниченном набухании (рис. 2, кривая 2) α, достигает максимального значения и затем уменьшается вследствие растворения полимера.

Таким образом, в этом случае набухание является первой стадией растворения ВМС.

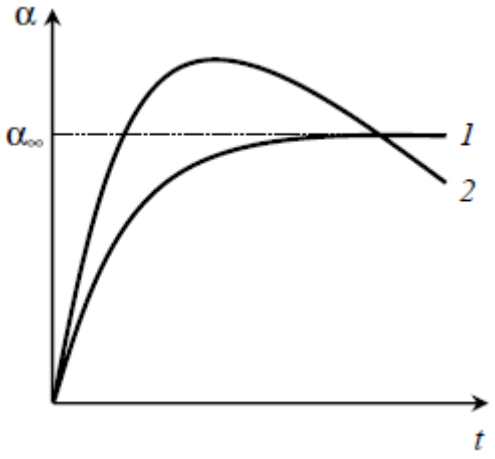


Рисунок 2 - Кинетические кривые ограниченного (1) и неограниченного (2) набухания.

2.12.4 Студни, их образование и свойства

В системах, содержащих ВМС, могут образовываться структурированные

системы, называемые студнями. Студнеобразование есть не что иное, как процесс появления и постепенного упрочнения в застудневающей системе пространственной сетки. Свойства студней во многом подобны свойствам гелей, однако имеются и некоторые отличия.

1. Причина застудневания заключается в образовании связей между отдельными макромолекулами ВМС, поэтому студни следует рассматривать как гомогенные системы. Гели же образуются в результате взаимодействия коллоидных частиц и поэтому являются гетерогенными системами.

2. Пространственная сетка в гелях образуется за счет ван-дер-ваальсовых сил (и является довольно слабой), в студнях — за счет химических и водородных связей (и достаточно прочна).

3. Связи в студнях возникают не только на концах макромолекул, но и между любыми их участками, где имеются группы, способные взаимодействовать между собой. Вследствие этого структурно-механические свойства гелей и студней различаются.

Студнеобразование может происходить при ограниченном набухании ВМС (набухание желатина в воде), а также в истинных растворах ВМС. На процесс студнеобразования из растворов влияют: концентрация ВМС в растворе, форма и размер молекул ВМС, температура, время, наличие индифферентных электролитов (ионная сила раствора), pH среды.

Характерным свойством студней является синерезис — постепенное сжатие пространственной сетки с выделением части жидкости. Заполняющую сетку студня жидкость часто называют интермицеллярной, ее можно разделить на свободную, которая механически включена в каркас студня и не входит в сольватные оболочки макромолекул, и связанную. Количество связанной воды в студне зависит от степени гидрофильности макромолекулы: чем больше гидрофильных групп, тем больше в студне связанной воды. Связанная вода обладает особыми свойствами: большой плотностью, пониженной температурой замерзания и т. д.

Связанная вода студней играет значительную роль: ее присутствие в почве, растениях, живых организмах обеспечивает морозоустойчивость, поддерживает «водные запасы», определяет морфологические структуры клеток и тканей.

3. II БЛОК (ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

3.1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ИЗОХОРНЫЙ ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

1. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.

2. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпия образования, сгорания и растворения химических веществ.
3. I и II закон термохимии, I и II следствия из закона Гесса.
4. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
5. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
6. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.

Любая химическая реакция сопровождается энергетическими эффектами в виде тепла, света, электричества и т.д. Раздел химии, который изучает закономерности превращения одних форм энергии в другие называется **термодинамикой**. Химическая термодинамика (К) рассматривает применение законов термодинамики химическим процессам.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакции и их зависимость от химического состава и строения, а также от условий протекания реакции, называется **термохимией.** Законы термохимии позволяют рассчитывать тепловые эффекты химических реакций без постановки экспериментов.

Основные понятия.

Объектом изучения термодинамики является система.

Термодинамическая система – совокупность веществ, физически или мысленно обособленных от окружающей среды.

Различают следующие виды систем:

1. Открытые системы, в которых происходит обмен с окружающей средой, как энергией, так и веществом (химическая реакция в открытом сосуде).
2. Замкнутые системы, в которых не происходит обмен с окружающей средой веществом, но возможен энергообмен (химическая реакция в закрытом сосуде).
3. Изолированные системы, она является идеальной и в ней отсутствует обмен с окружающей средой как веществом так и энергией.

Совокупность физических и химических свойств системы определяет **ее состояние**. Состояние системы количественно характеризуется термодинамическими **параметрами состояния.**

Параметрами состояния называются величины, характеризующие свойства системы. К ним относятся, температура Т, давление Р, объем V, концентрация С, плотность ρ.

Параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы называются **экстенсивными (**объем, масса и т.д.).

Параметры состояния, не зависящие от количества вещества называются **интенсивными** (температура, давление и т.д.).

Изменение величины хотя бы одного из параметров приводит к изменению состояния системы в целом. Изменение состояния системы, т.е.

переход ее из одного состояния в другое называется процессом. В зависимости от условий протекания процессов в системе различаются:

1. **Изотермические** – протекающие при постоянной температуре (T=const).
2. **Изохорические** – протекающие при постоянном объёме (V= const).
3. **Изобарические** – протекающие при постоянном давлении (P= const).
4. **Адиабатические** – протекающие без теплообмена с окружающей средой (Q = 0).

Химические реакции часто протекают в изобарно- и изотермических условиях (P= const, T=const), например, при взаимодействии между веществами в открытых сосудах без нагревания или при более высокой, но постоянной температуре. Иногда, для химических реакций соблюдаются изохорно-изотермические условия (V= const, T=const).

Величины, характеризующие свойства термодинамических систем, определяемые изменением параметров состояния, называются **термодинамическими функциями.**

Термодинамические функции являются функциями состояние и их значения не зависят от пути протекания процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием.

Каждая система обладает определенным запасом энергии – Е – это мера работоспособности системы. Энергия является свойством системы. Передача энергии от системы к системе может осуществляться в виде двух форм – теплоты и работ.

Q – теплота – мера энергии, переданная от одной системы к другой за счет разности температур систем. Теплота является микроскопической формой передачи энергии от молекулы к молекуле за счет их столкновения.

W – работа – мера энергии, переданная от одной системы к другой за счет перемещения масс под действием силы. Работа является макроскопической формой передачи энергии.

Теплота и работа не являются свойством системы, и поэтому не являются функциями состояния и их величина зависит от пути протекания процесса, т.е. теплота и работа являются функциями процесса.

Тепловым эффектом химической реакции называется изменение энергии системы при протекание в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения.

Тепловой эффект химической реакции зависит от:

1. массы реагирующих веществ;
2. от их агрегатного состояния;
3. от условий протекания процесса (P, V, T);

Для сравнения тепловых эффектов все рассматриваемые реакции протекают при стандартных условиях: P = 100 кПа (760 мм.рт.ст.), T = 298 К (25^0C).

Нормальные условия:P = 100 кПа(760 мм.рт.ст.), T = 273 К (0^0C).

Термохимическими уравнениями называются химические реакции с указанием агрегатного состояния реагирующих веществ, условия протекания, с

указанием теплового эффекта, возможно дробные коэффициенты. Если реакция протекает с поглощением тепла, то она называется **эндотермической,** если реакция протекает с выделение теплоты, то это **экзотермическая.**

Тепловой эффект может быть отнесен или ко всей реакции (измеряется в кДж) или к одному молю любого участника реакции (измеряется кДж/моль). Например, для реакции:

$Fe_3O_{4(к)} + 4CO_{(г)} \rightarrow 3Fe_{(кр)} + 4CO_{2(г)}$ $\Delta H^{o}_{r,298} = -14{,}8$ кДж

Тепловые эффекты реакции измеряются с помощью специальных приборов – калориметров.

Рассмотрим реакцию взаимодействия:

$$\underset{\text{состояние I}}{Zn_{(ср)} + H_2SO_{4(р\text{-}р)}} = \underset{\text{состояние II}}{ZnSO_{4(р\text{-}р)} + H_{2(г)}} \quad V = \text{const}$$

(U_1 — состояние I; U_2 — состояние II)

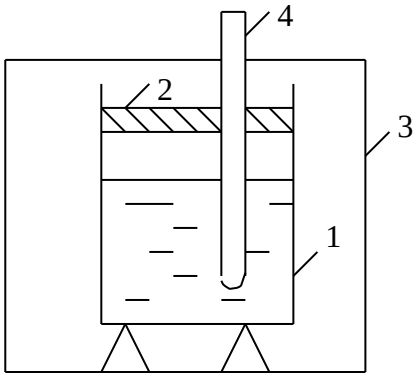


Рисунок 1 - Схема проведения опыта при постоянном объеме

Для измерения величины теплового эффекта закроем реакционный сосуд (1), в котором находятся реагирующие вещества, неподвижным поршнем (2) и поместим сосуд в калориметр (3). При помощи термометра (4) измерим изменение температуры (рис. 1).При растворении цинка температура раствора повысится на $\Delta t = (t_к - t_н)$, а количество теплоты q_v, выделенное при растворении m_{Zn} граммов в известной массе раствора H_2SO_4 рассчитываем по уравнению

$$q_V = C_{р-р} \cdot m_{р-р} \cdot \Delta t \,(Дж)$$

$C_{р\text{-}ра}$ – удельная теплоемкость раствора (Дж/г·К)

А количество теплоты, выделенное или поглощенное при растворении 1 моль цинка, протекающее при постоянном объеме Q_V называется изохорным тепловым эффектом реакции

$$Q_V = \frac{q_V M_{Zn}}{m_{Zn}} \text{ (кДж/моль)}$$

Для данной реакции Q_V = 165,7 кДж/моль. Термохимическое уравнение будет иметь вид

$Zn_{(к)} + H_2SO_{4(р)} = ZnSO_{4(р)} + H_{2(г)} + 165{,}7$ кДж

В общем виде изохорный тепловой эффект реакции

$$Q_{V=}\frac{C_{р-р}m_{р-р}\Delta tM_B}{m_B\cdot 1000}, \text{ кДж/моль}$$

Выделение энергии в результате реакции обусловлены изменением внутренней энергии системы, которая обозначается (U).

Внутренняя энергия U – есть полная энергия системы, включающая в себя все виды энергии движения и взаимодействия молекул, атомов, ионов, электронов, внутриядерную и другие виды энергии, кроме кинетической энергии движения системы, как целого и потенциальной энергии ее положения.

Абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно, можно только определить изменение внутренней энергии ΔU при переходе системы из начального состояния U_1 в конечное состояние U_2. Так как $\Delta U = U_2 - U_1$. Рассмотренная реакция, является экзотермической, за счет выделения теплоты уменьшается запас внутренней энергии системы. Следовательно, внутренняя энергия системы после протекания реакции U_2 будет меньше внутренней энергии системы до протекания реакции U_1 и поэтому изменение внутренней реакции будет отрицательным (рис. 2).

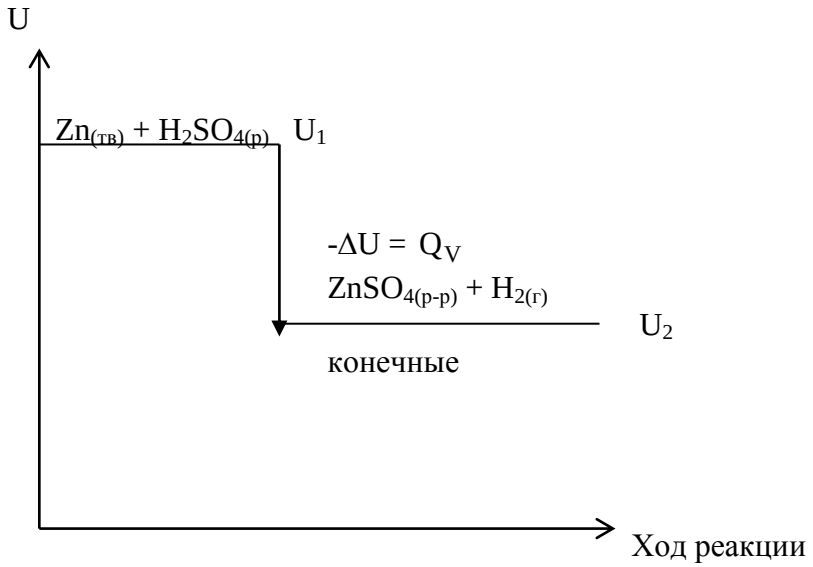


Рисунок 2 - Энергетическая диаграмма реакции

Следовательно, изохорный тепловой эффект реакции системы равен по величине и противоположен по знаку изменению внутренней энергии $Q_V = -\Delta U$, а для рассмотренной реакции ΔU = -165,7 кДж.

Таким образом, для экзотермических реакций изменение внутренней энергии отрицательна, $\Delta U<0$, а для эндотермических реакций – положительно, $\Delta U>0$.

Таким образом, исторически сложились две системы записи термохимических уравнений, применяемые в термохимии и термодинамике, характеризующиеся взаимно обратными знаками тепловых эффектов.

3.1.1 Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования и сгорания химических веществ.

Проведем эту же экзотермическую реакцию в том, же калориметре, при постоянном давлении. Для этого реакционный сосуд закроем поршнем, который может свободно перемещаться в сосуде (рис. 3). При растворении цинка за счет выделившегося водорода объем системы будет возрастать, и поршень из положения 1 переместиться в положение 2. При этом давление остается постоннным. При растворении цинка в условиях постоянного давления температура раствора повысится на Δt_2, а количество теплоты выделяющейся q_p при растворении m_{Zn} будет равно

$q_p = C_{p\text{-}p} \cdot m_{p\text{-}p} \cdot \Delta t_2$ (кДж)

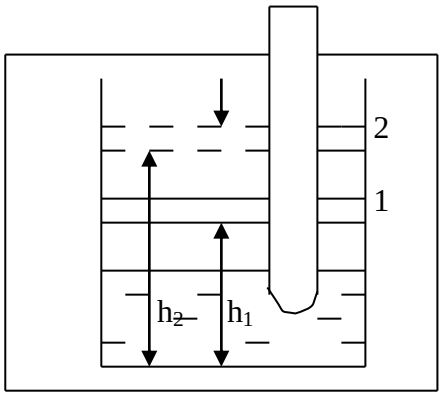


Рисунок 3 - Схема проведения опыта при постоянном давлении

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, отнесенное к 1 моль называется изобарным тепловым эффектом Q_p, может быть рассчитан по уравнению

$$Q_p = \frac{q_p \cdot M_{Zn}}{m_{Zn}} \text{ (кДж/моль)}$$

Для данной реакции Q_p = 163,2 кДж/моль

Термохимическое уравнение будет иметь вид:

$Zn_{(к)} + H_2SO_{4(р)} = ZnSO_{4(р)} + H_{2(г)} + 163{,}2$ кДж

В общем виде изобарный тепловой эффект реакции

$$Q_p = \frac{C_{p-p} m_{p-p} \cdot (\Delta t_2) \cdot M_B}{m_B \cdot 1000}, \text{ (кДж/моль)}$$

Как следует из приведенных термохимических уравнений изобарный тепловой эффект реакции Q_p меньше изохорного теплового эффекта реакции Q_V на величину $Q_V - Q_p$= = 2,5 кДж/моль. Это обусловлено тем, что при протекании реакции при постоянном давлении эта часть энергии (2,5 кДж) расходуется на совершении системой работы расширения W против сил внешнего давления р. $W = Q_V - Q_p = 2{,}5$ кДж/моль.

В общем случае работа расширения равна работе перемещения поршня площадью S на расстояние $\Delta h = h_2 - h_1$ может быть рассчитана

$W = p \cdot s\ (h_2 - h_1) = p \cdot s \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V$

ΔV – изменение объема при протекании реакции.

Для идеальных газов, используя ур. Менделеева-Клапейрона и последнее уравнение можно записать

$W = p \cdot \Delta V = \Delta nRT$

Δn – изменение числа моль газообразных веществ в реакции, которое рассчитывается

$\Delta n = \Sigma n_{прод} - \Sigma n_{исх}$, где

$\Sigma n_{прод}$ – суммарное число моль газообразных продуктов реакции

$\Sigma n_{исх}$ – суммарное число моль газообразных исходных веществ

Следовательно, величина работы расширения не зависит от природы газообразных веществ, а определяется только изменением числа моль газообразных веществ при протекании реакции и температурой.

Для реакции растворения цинка, протекающей при температуре 298К, для которой $\Delta n = 1$, работа расширения равна $W = \Delta nRT = 1 \cdot 8{,}31 \cdot 16^{-3} \cdot 298 = 2{,}5$ кДж/моль

Взаимосвязь между изобарным и изохорным тепловыми эффектами реакция выражается уравнением $Q_p = Q_V - \Delta nRT$

$Q_p - Q_V = 2{,}5$ кДж/моль $\quad Q_p < Q_V$

Пример:

Рассчитать разность между изобарным и изохорным тепловыми эффектами для следующих реакций:

а) $N_{2(г)} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}$ $\quad \Delta n = 0$

$Q_p = Q_V$

б) $CaCO_{3(к)} = CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$ $\quad \Delta n = +1$

$Q_p = Q_V - RT = Q_V - 2{,}5$ кДж/моль

$Q_p - Q_V = -2{,}5$ кДж/моль $\quad Q_p < Q_V$

в) $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3\ (г)}$ $\quad \Delta n = 2 - 4 = -2$

$Q_p = Q_V - (2) \cdot RT = Q_V + 5$ кДж/моль

$Q_p - Q_V = 5$ кДж/моль $\quad Q_p > Q_V$

Согласно первому закону термодинамики. Теплота, подводимая к системе, затрачиваемая на изменение внутренней энергии ΔU и совершение системой работы W против внешних сил

$Q = \Delta U + W$

Приведенное уравнение выражает закон сохранения энергии согласно которому энергии не может не создаваться, ни исчезать, а может только превращаться из одной формы энергии в другую.

Для изобарного процесса тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы плюс работа расширения

$-Q_p = \Delta U + p\Delta V$

$-Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$

Обозначим $U + pV = H$ – эта функция называется **энтальпией**, тогда

$\mathbf{Q_p = -(H_2 - H_1) = -\Delta H \quad \Delta H = -Q_p}$

Значит, энтальпия равна внутренней энергии с учетом работы расширения. Энтальпия – эта энергии расширенной системы. Энтальпия является функцией состояния.

Абсолютную величину энтальпии, также как и абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно.

Можно определить только изменение ΔH, как $\Delta H = H_2 - H_1$

Для реакции растворения цинка в серной кислоте, протекающей при p = const изобарный тепловой эффект $Q_p = 163$ кДж/моль, т.е. $Q_p > 0$. В соответствии с рис. 4 $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$.

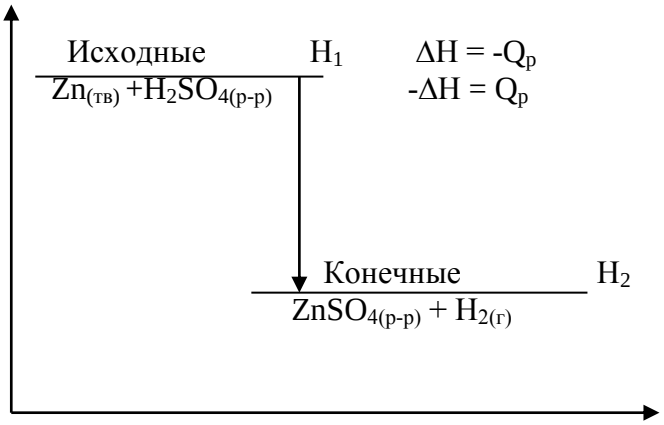


Рисунок 4 - Ход реакции

Следовательно, изобарный тепловой эффект численно равен и противоположен по знаку изменению энтальпии

$Q_p = - \Delta H$

Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, для эндотермических $\Delta H > 0$. Для реакций, протекающих при постоянном давлении, термохимическое уравнение записывается с указанием величины изменения энтальпии. Для экзотермической реакции растворения цинка при p = const термохимическое уравнение будет иметь вид:

$Zn_{кр} + H_2SO_{4(р-р)} = ZnSO_{4(р-р)} + H_{2(г)}$ $\Delta H = -163{,}2$ кДж

Изменение энтальпии ΔH связано с изменением внутренней энергии и работой расширения

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$

Если при протекании реакции число моль газообразных веществ не изменится, то $\Delta \mathbf{H} = \Delta \mathbf{U}$

Величина изменения энтальпии (тепловой эффект) зависит от температуры и давления. Для того, чтобы можно их сравнивать, их относят к стандартным условиям.

p = 101,325 кПа ≈ 100 кПа, T = 298К

Изменение энтальпии (тепловых эффектов) химических реакций, отнесенные к стандартным условиям, называется **стандартными** и обозначается $\Delta H^o_{r,298}$

Поскольку определить абсолютное значение энтальпии невозможно, то в термодинамике пользуются величинами изменения энтальпии. В качестве точки отсчета за условный нуль принята энтальпия простых веществ, находящихся при стандартных условиях в устойчивом состоянии. Переход простых веществ из устойчивого состояния в менее устойчивое или образование химических соединений из устойчивых простых веществ сопровождается выделением или поглощением энергии.

Стандартный тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества (неустойчивого простого или химического соединения) из простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии, называется **стандартной энтальпией образования вещества** и обозначается $\Delta_f H^o(298K)$.

Энтальпия образования простых веществ, устойчивых при 298К и давлении 101,3 кПа, принимают равной нулю. Нулевое значение энтальпии образования имеет фаза или модификация вещества, наиболее устойчивая при 298К и давлении 101,3 кПа.

Пример:

$\Delta H^o_{f,298}(O_{2(г)}) = 0$ $\Delta H^o_{f,298}(Fe_{(к)}) = 0$

Стандартная энтальпия образования оксида азота (II) равна тепловому эффекту реакции:

$1/2N_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = NO_{(г)}$ $\Delta H^o_{r,298} = 90,4$ кДж/моль

И следовательно, $\Delta H^o_{f,298}(NO) = 90,4$ кДж/моль

Числовые значения $\Delta H^o_{f,298}$ (В) кДж/моль приводятся в справочных таблицах.

При расчете тепловых химических реакций с учетом органических веществ вместо энтальпии образования веществ более удобно использовать энтальпии сгорания веществ.

Стандартной энтальпией сгорания вещества называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль данного вещества до оксида углерода (IV) и жидкой воды. Энтальпии сгорания веществ обозначаются $\Delta H^o_{fl,298}$ (В) кДж/моль.

Энтальпии сгорания всех веществ отрицательны, так как реакция горения всегда является экзотермической. Энтальпии сгорания негорючих веществ равны нулю.

Энтальпия сгорания органических веществ приводятся в справочниках.

Пример. Указать, какая из перечисленных реакций является эндотермической:

а) $Mn_{(к)} + 1/2O_{2(г)} = MnO_{(к)}$

б) $1/2N_{2(г)} + 3/2H_{2(г)} = NH_{3(г)}$

в) $Zn_{(к)} + O_{2(г)} = ZnO_{(к)}$

г) $1/2N_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = NO_{(г)}$

РЕШЕНИЕ

Т.к. все указанные реакции являются реакциями образования 1 моль вещества из простых веществ, то изменение энтальпии приведенных процессов есть стандартная энтальпия образования этих веществ. Для определения теплового эффекта реакций выписываем табличные данные энтальпий образования каждого из участников реакций:

$\Delta_f H^o$ (298 К, $MnO_{(к)}$) = - 754,4 кДж/моль;

$\Delta_f H^o$(298 К, $NH_{3(г)}$) = -92,4 кДж/моль;

$\Delta_f H^o$ (298 К, $ZnO_{(к)}$) = - 350,6 кДж/моль;

$\Delta_f H^o$=(298 К, $NO_{(г)}$) = 183,5 кДж/моль.

Так как реакция (г) имеет положительное значение изменения энтальпии, то эта реакция является эндотермической.

I и II закон термохимии. I и II следствия из закона Гесса.

Термохимические законы используются для расчетов тепловых эффектов химических реакций ΔH^o_r изменений энтальпий).

Первый закон термохимии открыт А.Лавуазье и П. Лапласом в в 1784 г.

«Тепловой эффект реакции разложения химического соединения равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования)

Например: $C_{(кр)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ $\Delta H^o_{г,298} = -393,51$ кДж

$CO_{2(г)} = C_{(кр)} + O_{2(г)}$ $\Delta H^o_{г,298} = 393,51$ кДж

Второй закон термохимии был открыт русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г.

"Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния раагируюших веществ, но не зависит от промежуточных стадий реакции, т.е. от пути протекания процессов".

Закон Гесса устанавливает, чте если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от способа получения и вида промежуточных стадий суммарное изменение теплового эффекта будет одим и тем же.

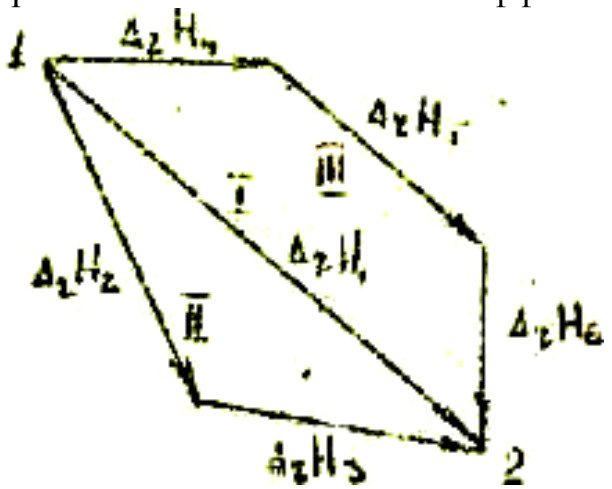


Рисунок 5 - Пути протекания реакции

Раосмотрим превращение исходных веществ(состояние 1) (рис. 5) в продукты реакции (состояние 2). Протекание реакции возможно по трем путям – I, II и III.

Согласно закону Гесса суммы тепловых эффектов для различных путей протекания реакции должны быть равны: $\Delta H_r^o(1) = \Delta H_r^o(2) + \Delta H_r^o(3) = \Delta H_r^o(4) + \Delta H_r^o(5) + \Delta H_r^o(6)$

Закон Гесса позволяет рассчитать неизвестный тепловой эффект реакции, входящей в цикл, если для остальных реакций цикла тепловые эффекты реакции известны.

Пример. Рассчитать тепловой эффект реакций окисления углерода до оксида углерода (П).

Экспериментально определигь тепловой эффект этой резкции невозможно, так как при окислении углерода наряду с образованием оксида углорода (II) частично образуется и оксид углерода (IV). Тепловой эффект реакции получения оксида углерода (П) можно определять только расчетным путем, используя закон Гесса.

Оксид углерода (IV) можно получить из углерода и кислорода двумя путями:

1.Непосредственным окислением углерода до оксида углерода (IV) по реакции

$C_{(гр)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$; $\Delta H_r^o(1)$ (а)

2.Путем промежуточного получения оксида углерода (II) с последующим его окислением до оксида углерода (1V) по реакциям:

$C_{(гр)} + ½\ O_{2(г)} = CO_{(г)}$; $\Delta H_r^o(2)$ (б)

$C_{(гр)} + ½\ O_{2(г)} = CO_{2(г)}$; $\Delta H_r^o(3)$ (в)

Экспериментально определены тепловые эффекты реакции (а) $\Delta H_r^o(1)$ = -393,51 кДж/моль и реакции (в) $\Delta H_r^o(3)$ = -281,98 кДж/моль

Составим энтальпийную диаграмму окисления углерода (рис. 6).

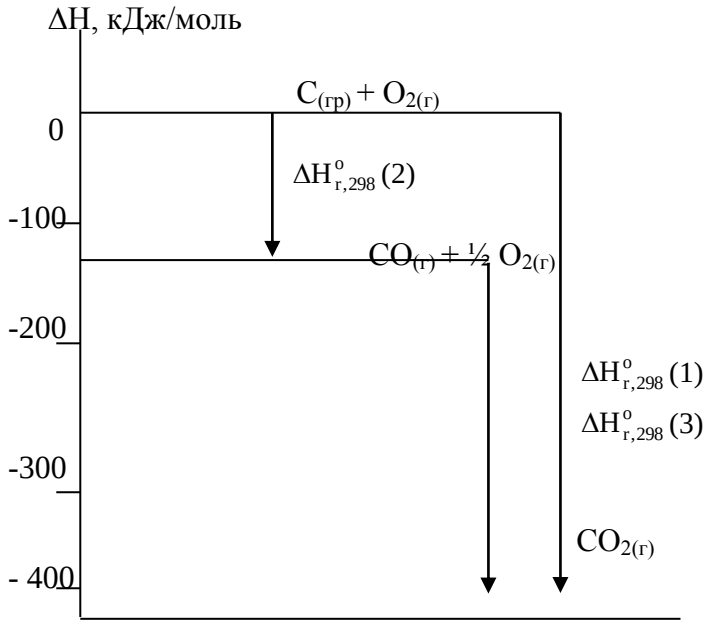


Рисунок 6 - Энтальпийная диаграмма
окисления углерода

В соответствии с законом Гесса тепловые эффекты образования оксида углерода (IV) как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования оксида углерода (II) с последующим окислением, равны, тогда:

$\Delta H_r^o(1) = \Delta H_r^o(2) + \Delta H_r^o(3)$

Откуда $\Delta H_r^o(2) = \Delta H_r^o(1) - \Delta H_r^o(3) = -393{,}51 - (-281{,}98) = -110{,}53$ кДж/моль

Следовательно, при окислении 1 моль углерода (II) выделяется $\Delta H_r^o(2) = -110{,}53$ кДж теплоты.

Пример.

По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования $Fe_2O_{3\,(к)}$ из простых веществ

(а) $2Fe_{(к)} + O_{2(г)} = 2FeO_{(к)}$ $\Delta H_{r,298}^o(1) = -430$ кДж

(б) $4FeO_{(к)} + O_{2(г)} = 2Fe_2O_{3(к)}$ $\Delta H_{r,298}^o(2) = -584$ кДж

РЕШЕНИЕ: Так как стандартная энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^o$ – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества при стандартных условиях, то реакция образования оксида железа (III) имеет вид:

(в) $2Fe_{(к)} + 3/2O_{2(г)} = Fe_2O_{3(к)}$

По закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а определяется только конечным и начальным состоянием системы, поэтому исходя из уравнений (а) и (б) нужно получить уравнения (в), используя алгебраические действия (сложение, вычитание, умножение, деление).

В данном случае сложим уравнение (а) и (б), т.к. исходное вещество находится в левой части уравнения, а продукты реакции в правой части уравнения (б), предварительно разделив уравнение (б) на 2. Таким образом, при этих математических действиях с уравнениями (а) и (б) сокращается промежуточный продукт (FeO).

В результате получаем следующую реакцию

$2Fe_{(к)} + 3/2O_{2(г)} = Fe_2O_{3(к)}$

Аналогичные математические действия осуществляем и с тепловыми эффектами уравнений (а) и (б)

$\Delta H_{r,298}^o = \Delta H_{r,298}^o(1) + 1/2\,\Delta H_{r,298}^o(2) = (-430) + ½(-584) = -822$ кДж/моль

Ответ: $\Delta H_{r,298}^o(2)\ (Fe_2O_{3(к)}) = -822$ кДж/моль

Следствие из закона Гесса.

Позволяют производить расчеты тепловых эффектов химических реакций по энтальпиям (теплотам) образования и энтальпиям (теплотам) сгорания химических соединений.

Расчет тепловых эффектов реакций по энтальпиям образования химических соединений.

Рассмотрим реакцию:

1. $2KMnO_{4(к)} = K_2MnO_{4(к)} + MnO_{2(к)} + O_{2(г)}$; $\Delta H_r^o(1) = -88$ кДж.

Запишем уравнение образования из простых веществ каждого из участников реакции и выпишем для них из таблиц стандартные энтальпии образования

2. $K_{(к)} + Mn_{(к)} + O_{2(г)} = KMnO_{4(к)}$, $\Delta H_f^o(2) = -808$ кДж.

3. $2K_{(к)} + Mn_{(к)} + O_{2(г)} = K_2MnO_{4(к)}$, $\Delta H_f^o(3) = -1185$ кДж.

4. $Mn_{(к)} + O_{2(г)} = MnO_{2(к)}$, $\Delta H_f^o(4) = -519$ кДж.

5. $O_{2(г)} = O_{2(г)}$ $\Delta H_f^o(5) = 0$.

На основании закона Гесса реакция (1) может быть получена алгебраическим суммирование уравнений реакций (2); (3); (4); (5). Тогда изменение энтальпии реакции (1) равно:

$\Delta H_r^o(1) = \Delta H_f^o(3) + \Delta H_f^o(4) + \Delta H_f^o(5) - 2\Delta H_f^o(2) = -1185-519-2(-808) = -88$ кДж.

Из полученного уравнения вытекает 1 следствие из закона Гесса: «Изменение энтальпии (теплового эффекта) химической реакции равно сумме энтальпий образования (теплот образования) продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования (теплот образования) исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_r^o = \sum \gamma \Delta H^0_{f,прод.} - \sum \gamma \Delta H^0_{f,исх.},$$

где $\gamma\Delta H^o_{f,прод}$ - энтальпии образования продуктов реакциит

$\gamma\Delta H^o_{f,исх.}$ - энтальпии образования исходных веществ

γ - стехиометрические коэффициенты.

Пример 1: Рассчитать изменения стандартной энтальпии реакции химической реакции: $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$

РЕШЕНИЕ:

Согласно первому следствию из закона Гесса:

$\Delta H^o_{r,298} = [2\Delta H^o_{f,298}(H_2O_{(г)}) + 2\Delta H^o_{f,298}(Cl_{2(г)})] - [4\Delta H^o_{f,298}(HCl_{(г)}) + \Delta H^o_{f,298}(O_{2(г)})] =$

$= 2\cdot(-241,84) - 4\cdot(-92,3) = -114,48$ кДж

Пример 2: Стандартная энтальпия сгорания этилена (C_2H_4) равна (-1410,8 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания этилена и вычислить стандартную энтальпию его образования.

РЕШЕНИЕ:

Записываем термохимическое уравнение сгорания этилена, помня о том, что в термохимических уравнениях возможны дробные коэффициенты.

$C_2H_{4(г)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$

Так как стандартная энтальпия сгорания вещества – это тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль данного вещества до $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$ при стандартных условиях, то для нашей реакции

$C_2H_{4(г)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$ $\quad \Delta H^o_{r,298} = -1410{,}8$ кДж

И согласно 1-му следствию из закона Гесса для нашей реакции

$\Delta H^o_{r,298} = 2\,\Delta H^o_{f,298}(CO_{2(г)}) + 2\,\Delta H^o_{f,298}(H_2O_{(ж)}) - \Delta H^o_{f,298}(C_2H_{4(г)}) - 3\,\Delta H^o_{f,298}(O_{2(г)})$

Используя справочные данные энтальпий образования $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$ получим

$\Delta H^o_{f,298}(C_2H_{4(г)}) = 2\cdot(-393{,}5) + 2\cdot(-285{,}8) - (-1410{,}8) = 52{,}2$ кДж/моль

Пример 3.

Процесс растворения веществ в воде состоит из последовательно протекающих процесса гидратации и процесса растворения гидратированных частиц вещества. Изменение энтальпии гидратации можно рассчитать, если известны изменения энтальпии при растворении безводного вещества и его кристаллогидрата.

Определить стандартное изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата $CaCl_2\cdot 6H_2O$, если изменение энтальпии при растворении безводной соли составляет $\Delta H^o_{r,298}(CaCl_2, H_2O,) =$ $= -75{,}7$ кДж/моль, а изменение энтальпии при растворении кристаллогидрата $\Delta H^o_{r,298}(CaCl_2\cdot 6H_2O, aq) = 19{,}1$ кДж/моль. Процесс растворения можно выразить в виде схемы (рис. 7) ΔH_2.

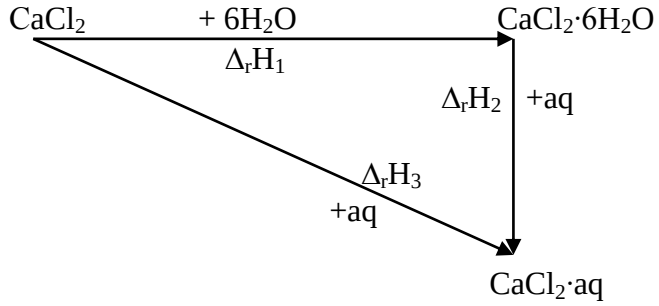


Рисунок 7

Тогда в соответствии с законом Гесса $\Delta H^o_r(3) = \Delta H^o_r(1) - \Delta H^o_r(2)$

$\Delta H^o_{r,298}(CaCl_2\cdot 6H_2O) = \Delta H^o_{r,298}(CaCl_2, aq) - \Delta H^o_{r,298}(CaCl_2\cdot 6H_2O, aq) = -75{,}7 - 9{,}1 = -94{,}8$ кДж/моль

При образовании 1 моль кристаллогидрата $CaCl_2\cdot 6H_2O$ выделяется 94,8 кДж теплоты.

Пример 4: Определить стандартное изменение энтальпии $\Delta H^o_{r,298}$ реакции горения метана:

$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$

а) по закону Гесса, знал, что стандартные энтальпии образованы

$\Delta H^o_{f,298}(CO_{2(г)}) = -393{,}5$ кДж/моль; $\Delta H^o_{f,298}(H_2O_{(ж)}) = -241{,}8$ кДж/моль;

$\Delta H^o_{f,298}(CH_{4(г)}) = -241{,}8$ кДж/моль;

б) используя $1^{\underline{oe}}$ следствие закона Гесса.

Решение

а) Запишем термохимические уравнение реакций образовано, CO_2, H_2O, CH_4.

1) $C_к + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$ $\Delta H^o_{г,298}(CO_{2(г)}) = -241{,}8$ кДж/моль;

2) $H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} = H_2O_{(ж)})$ $\Delta H^o_{г,298}(H_2O_{(ж)}) = -241{,}8$ кДж/моль;

3) $C_к + 2H_{2(г)} = CH_{4(г)}$ $\Delta H^o_{г,298}(CH_{4(г)}) = -241{,}8$ кДж/моль.

Согласно з-ну Гесса изменение энтальпии (теплового эффекта) реакции зависит только от начального и конечного состояния участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Сложим уравнение (1) с удвоенным уравнением (2) и вычтим из найденной суммы уравнение (3) и получим термохимическое уравнение заданной реакции

$CH_{4(г)} + 2O_{2(г)} = CO_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$

Аналогичные действия проведем с энтальпиями образования этих веществ:

$\Delta H^o_г = -393{,}5+(-285{,}8\cdot 2) – (-74{,}9)$ -890,2 кДж/моль;

б) Используя следствие закона Гесса:

$\Delta H^o_{г,298} = (\Delta H^o_{f,298}(CO_{2(г)}) + 2\Delta H^o_{f,298}(H_2O_{(ж)}) - \Delta H^o_{f,298}(CH_{4(г)}) + 2\Delta H^o_{f,298}(O_{2(г)}) = -393.5+ + (-285.8\cdot 2)-(-74.9) = -890.2$ кДж/моль.

Расчет тепловых эффектов реакций по энтальпиям (теплотам) сгорания веществ.

Для расчета тепловых эффектов реакций, протекающих между органическими веществами, удобнее воспользоваться энтальпиями (теплотами) сгорания веществ.

Рассмотрим реакцию

1. $CH_3COOH_{(ж)} + C_2H_5OH_{(ж)} = CH_3COOC_2H_{5(ж)} + H_2O_{(ж)}$; $\Delta H^o_{fl}(1) = 46$ кДж

Запишем уравнения реакций сгорания всех участников реакции и табличные величины энтальпий сгорания

2. $CH_3COOH_{(ж)} + 2O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$; $\Delta H^o_{fl}(2) = -871{,}1$ кДж
3. $C_2H_5OH_{(ж)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 3H_2O_{(ж)}$; $\Delta H^o_{fl}(3) = -1367$ кДж
4. $CH_3COOC_2H_{5(ж)} + 5O_{2(г)} = 4CO_{2(г)} + 4H_2O_{(ж)}$; $\Delta H^o_{fl}(4) = -2284$ кДж

Производя алгебраическое суммирование уравнений (2), (3), (4) получаем уравнение (1).

Тогда изменение энтальпии химической реакции (1) будет равно

$\Delta H^o_г(1) = \Delta H^o_{fl}(2) + \Delta H^o_{fl}(3) - \Delta H^o_{fl}(4) = -871{,}1 – 1367 + 2284 = 46$ кДж

Отсюда вытекает **II следствие из закона Гесса**: «Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов»:

$$\Delta H^o_{r,298} = \Sigma\, n_i\, \Delta H^o_{fl,298}(\text{исх}) - \Sigma\, n_j\, \Delta H^o_{fl,298}(\text{прод})$$

где n_i – стехиометрические коэффициенты,

$\Delta H^o_{fl}(\text{исх})$ – энтальпия сгорания исходных веществ

$\Delta H^o_{fl}(\text{прод})$ – энтальпия сгорания продуктов реакции

Пример 5 . Написать формулу для расчета энтальпии растворения вещества, указать единицу измерения.

Решение: Теплота растворения (энтальпия растворения) зависит от природы растворителя и растворяемого вещества. Может сопровождаться понижением температуры, если при растворении преобладает тепловой эффект разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества, а также может сопровождаться повышением температуры, если при растворении преобладает тепловой эффект гидратации (растворитель вода). Расчет ведется по формуле:

$$\Delta H^{o}_{раст298} = - \frac{Q_p \cdot M_B}{m_B \cdot 1000} = - \frac{(C_{р-ра} \cdot m_{р-ра} \cdot \Delta t) \cdot M_B}{m_B \cdot 1000}, \quad (кДж/моль)$$

$C_{р-ра}$ – удельная теплоемкость раствора (Дж/г·К)

m_B - масса растворенного вещества

Δt – изменение температуры в процессе

$m_{р-ра} = m_B + m_{растворитель}$ (г)

M_B – молярная масса растворяемого вещества

3.1.2 Направленность химических процессов

При изучении химических процессов необходимо уметь оценивать возможность самопроизвольного протекания химических реакций при заданных условиях. Процесс называют самопроизвольным, если для его протекания не требуется затрачивать работу.

В середине XIX века Ю.Томсен и А.Бертло по аналогии с механическим движением выдвинули принцип, согласно которому самопроизвольное протекание химических процессов может происходить только в сторону уменьшения внутренней энергии системы, т.е. самопроизвольно могут протекать только реакции, идущие с выделением энергии. Действительно, при низких температурах самопроизвольно протекают только экзотермические реакции. Однако при более высоких температурах возможно самопроизвольное протекание и эндотермических реакций. Например, эндотермическая реакция $C_{(гр)} + CO_{2\ (г)} = 2CO_{(г)}$; $\Delta H^{o}_{г,298} = 172{,}2$ кДж протекает при температуре Т=1000-1200 К. Поэтому знак и величина теплового эффекта химических реакций не могут однозначно характеризовать возможности их протекания.

Критерии возможности самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении выводятся на основании II закона термодинамики, который позволяет также установить и предел протекания химических реакций. Такими критериями для процессов, протекающих при различных условиях, являются термодинамические функции **– энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.**

3.1.3 Энтропия

Рассмотрим процесс, протекающий в изолированной системе, в которой отсутствует теплообмен с окружающей средой. Для таких процессов изменение внутренней энергии или энтальпии равно нулю ($\Delta U=0$, $\Delta H= 0$).

Возьмем 2 сосуда, в которых находятся инертные газы - аргон и гелий.

Если соединить эти сосуды, то начнется взаимная диффузия газов и через некоторое время концентрации газов в обоих сосудах выравняются. Процесс выравнивания концентрации газов происходит самопроизвольно. Обратный процесс разделения газов самопроизвольно происходить не может. Система из состояния с меньшей степенью неупорядоченности переходит в состояние с большей степенью неупорядоченности. Следовательно, более неупорядоченное состояние в природе является более вероятным и самопроизвольно должны протекать процессы, сопровождающиеся увеличением неупорядоченности системы.

Количественной мерой неупорядоченности системы является термодинамическая функция - энтропия, S. Энтропия может быть выражена через термодинамическую вероятность.

Любая система характеризуется макро- и микросостояниями. Макросостояние системы есть среднестатистическая величина, характеризующая средние свойства множества частиц в системе. Эта величина не отражает состояние каждой частицы. Макросостояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: давлением - p, объемом - V и температурой – T. Микросостояние каждой частицы (скорость и направление ее движения в пространстве) непрерывно изменяется за счет хаотического движения частиц системы. Одному и тому же макросостоянию системы соответствует большое число различных микросостояний, отличающихся положением и скоростями движущихся частиц.

Термодинамической вероятностью ω называется число микросостояний, отвечающее данному макросостоянию. Чем большее число микросостояний отвечает данному макросостоянию, т.е. чем больше неупорядоченность системы, тем больше термодинамическая вероятность данного состояния, т.е. тем легче это состояние возникает.

Связь между термодинамической вероятностью ω и энтропией S выражается уравнением Больцмана

$$S = K\ln\omega, \text{ Дж/(моль·К)}$$

где K- постоянная Больцмана, Дж/(моль·К).

Из уравнения следует, что чем больше неупорядоченность системы, тем больше величина энтропии. Отсюда энтропия есть мера неупорядоченности состояния системы.

Для рассмотренного выше процесса самопроизвольного смешения газов можно записать, что энтропия в начальном состоянии $К_1$, а энтропия в конечном состоянии $К_2$.

Так как термодинамическая вероятность конечного состояния ω_2 больше термодинамической вероятности исходного состояния ω_1 и $S_2 > S_1$. Следовательно, $\Delta S=S_2-S_1>0$. Отсюда можно сделать вывод, что в изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые направлены в сторону увеличения энтропии.

Критерием возможности самопроизвольного протекания процессов в **изолированных** системах является условие $\Delta S>0$.

Самопроизвольное протекание процесса будет проходить до тех пор, пока энтропия не достигнет максимального значения. При этом изменение энтропии становится равным нулю ($\Delta S=0$) и в системе наступает равновесие. Экспериментально определить величину энтропии невозможно. Значения энтропии для веществ получают расчетным путем. При расчете энтропии вещества за начальное состояние принимается температура абсолютного нуля. В соответствии с III законом термодинамики, «Энтропия идеального кристалла простого вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю», т.е. S(B, 0К)=0. Энтропия веществ при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, всегда больше нуля, так как при Т=0К всегда имеет место движение частиц вещества.

Изменение энтропии при образовании вещества В можно рассчитать как $\Delta S(B, TK) =$

$=S(B, TK) - S(B, 0K) = S(B, TK)$

Поэтому изменение энтропии при образовании вещества В при любой температуре численно равно энтропии вещества при этой температуре. Для того, чтобы можно было сравнивать энтропии различных веществ, а также определять изменение энтропии в различных процессах, их относят к стандартным условиям. Такие энтропии называются стандартными энтропиями веществ и обозначаются S^o (298К, В).

Стандартные энтропии веществ приводятся и справочниках. Единица измерения Дж/(моль·К). Стандартные энтропии простых веществ в отличие от стандартных энтальпий образования простых веществ **не равны нулю и всегда положительны.**

Энтропия, как мера неупорядоченности системы, зависит от температуры, агрегатного состояния вещества, состава вещества и его массы. Повышение температуры вызывает увеличение скорости движения частиц, поэтому возрастает степень беспорядка в системе, а вместе с ней и энтропия. Энтропия увеличивается при плавлении, испарении, сублимации, растворении веществ.

Например, в процессе фазовых переходов воды из твердого состояния в парообразное, ее энтропия изменяется следующим образом:

	$H_2O_{(т)}$	$H_2O_{(ж)}$	$H_2O_{(г)}$
S^o_{298} (В) Дж/(моль·К)	39,29	70,22	188,52

Следовательно, S^o(т) < S^o(ж) < S^o(г), что обуславливается увеличением степени неупорядоченности молекул при переходе вещества от твердого состояния к газообразному.

Аналогичная зависимость имеет место и при усложнении состава вещества. Например, в процессе превращения атомарного кислорода в озон, энтропия системы возрастает в следующей последовательности

	O	O_2	O_3
S^o_{298} (В) Дж/(моль·К)	161,2	205,04	238,8

Энтропия является аддитивной величиной, т.е. пропорциональна

количеству вещества в системе. Следовательно, общая энтропия системы S(общ) равна сумме энтропии ее составных S_i частей

$$S\ (общ) = \Sigma\ S_i$$

3.1.4 Расчет изменения энтропии

3.1.4.1 Изменение энтропии при фазовых переходах.

Фазовые переходы происходят при постоянной температуре (изотермический процесс). Поэтому изменение энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое ΔS_i^o можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S_i^o = \Delta H_i^o / T_i$$

где ΔH_i^o - изменение энтальпии при фазовом переходе;

T_i - температура фазового перехода (К); i - вид фазового перехода.

При увеличении неупорядоченности системы (плавление, испарение, сублимация) энтропия системы возрастает, так как на разрыв связей затрачивается внешняя энергия $\Delta H_i^o > 0$. При упорядочивании системы (кристаллизация, конденсация) энтропия системы уменьшается, так как при этом выделяется энергия, $\Delta H_i^o < 0$.

3.1.4.2 Изменение энтропии в химических процессах.

Энтропия также как внутренняя энергия и энтальпия является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути протекания процесса. Поэтому для расчета изменения энтропии в химической реакции можно использовать 1 следствие из закона Гесса

$$\Delta S^o_{r,298} = \Sigma\ n_i\ S^o(298К),прод - \Sigma\ n_i\ S^o(298К), исх.$$

где $2S^o_{298}$, прод - энтропии продуктов реакции; S^o(298К), исх. - энтропии исходных веществ; n_i, n_j – стехиометрические коэффициенты.

Пример: Вычислить изменение энтропии для реакции, если известны стандартные энтропии веществ.

	$4HCl_{(г)}$	+	$O_{2(г)}$	=	$2H_2O_{(г)}$	+	$2Cl_{2(г)}$
S^o_{298} (В),Дж/(моль·К)	186,8		205		188,7		222,9

На основании 1 следствия из закона Гесса можно записать

$\Delta S^o_{r,298} = [2S^o_{298}, (H_2O_{(г)}) + 2S^o_{298}, (Cl_{2(г)})] - [4S^o_{298},, (HCl_{(г)}) + S^o_{298}\ (O_{2(г)})] =$ $(2\cdot188,7 + 2\cdot222,9) - -(4\cdot186,8 + 205) = -129$ Дж/К

Следовательно, при протекании рассмотренной реакции энтропия системы убывает на 129 Дж/К.

Об изменении энтропии в химической реакции можно качественно судить по изменению объема реакционной смеси при протекании реакции. Так в реакции

$$1/2C_{(гр)} + 1/2CO_{2(г)} = CO_{(г)}$$

S^o_{298} (В), Дж/(моль·К) 5,74 213,68 197,54

на 1/2 моль исходного газообразного вещества оксида углерода (IV) образуется I моль газообразного продукта реакции – оксида углерода (II). Объем системы увеличивается, $\Delta V = V_{прод.} - V_{исх} > 0$. При этом увеличивается и энтропия системы: $\Delta S^o_{г,298} = (S^o_{298}(CO_{(г)}) - [1/2\ S^o_{298}(CO_{2(г)}) + S^o_{298}(1/2C_{(гр)})] = 197{,}54-(1/2\cdot 213{,}68+1/2\cdot 5{,}74) = 87{,}83$ Дж/К.

В реакции

$$3/2\ H_{2(г)} + 1/2\ N_{2(г)} = NH_{3\ (г)}$$

S^o_{298} (В) Дж/(моль·К) 130,58 191,5 192,5

из 2 моль газообразных исходных веществ образуется I моль газообразного продукта реакции. Объем системы уменьшается, $\Delta V<0$. При этом уменьшается и энтропия системы, $\Delta S^o_{г,298} = S^o_{298}(NH_{3\ (г)}) - [1/2\,S^o_{298}(N_{2(г)}) + 3/2\,S^o_{298}(H_{2(г)})] = 192{,}5 - (3/2\cdot 130{,}58 + 1/2\cdot 191{,}5) = =- 99{,}12$ Дж/К.

В реакции

$$H_{2\ (г)} + Cl_{2(г)} = 2HCl_{(г)}$$

S^o_{298} (В), Дж/(моль·К) 130,58 222,96 186,69

объем системы останется постоянным, $\Delta V = 0$. При этом и изменение энтропии системы близко к нулю, $\Delta S^o_{г,298} = 2\,S^o_{298}(HCl_{(г)}) - [S^o_{298}(Cl_{2(г)}) + S^o_{298}(H_{2(г)})] = 2\cdot 186{,}69 - (130{,}58 + +222{,}96) = 19{,}84$ Дж/К

3.1.5 Энергия Гиббса и Гельмгольца

Большинство химических процессов не являются изолированными. Поэтому условие принципиальной возможности протекания изолированных процессов в этом случае является неприемлемым. Самопроизвольное протекание химических процессов обусловлено действием двух факторов: стремлением системы перейти в состояние с меньшим запасом энергии, сопровождающееся уменьшением энтальпии ($\Delta H<0$), объединением частиц и переходом системы в более упорядоченное состояние, и стремлением системы перейти в состояние с большей степенью неупорядоченности, сопровождающееся увеличением энтропии ($\Delta S>0$) и разъединением частиц. Оба фактора действуют независимо друг от друга. Суммарное воздействие этих двух факторов на систему может быть количественно охарактеризовано с помощью термодинамических функций; **энергии Гиббса - G и энергии Гельмгольца - A**. Для вывода этих функций рассмотрим II закон термодинамики. В тепловой машине (см. рис.) часть теплоты, поступающей от нагревателя, превращается в работу, а другая часть теплоты передается холодильнику. Применительно к тепловым процессам II закон термодинамики гласит: «Теплота может переходить в работу только при наличии разности температур, и не полностью, а с термическим коэффициентом полезного

действия меньшим единицы».

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \langle 1$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

где W- работа, совершаемая тепловой машиной; Q_1 – общее количество теплоты, подведенное к машине от нагревателя с температурой T_1; Q_2 – количество теплоты, переданное от тепловой машины к холодильнику с температурой T_2. Т.к. $T_2 < T_1$ и $T_2 > 0$, то $\eta < 1$ и $W < Q$.

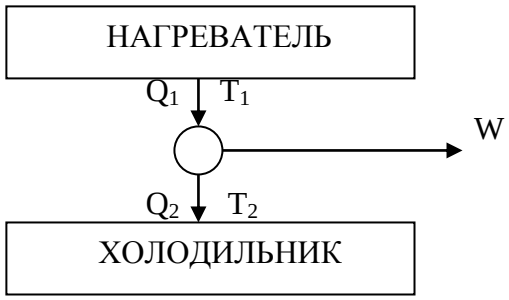


Рисунок 8 - Схема превращения теплоты в работу в паровой машине.

Таким образом, в тепловых машинах в работу может превращаться только часть теплоты - (Q_1 - Q_2) - **свободная энергия**. Другая часть теплоты Q_2, передаваемая холодильнику, не способна превращаться в работу - **связанная энергия**. Эта часть энергии рассеивается в окружающее пространство. Количество связанной энергии зависит от температуры (T) и энтропии системы (S) и может быть рассчитано $Q_2 = TS$. Исходя из данного уравнения, энтропию можно рассматривать как количественную меру обесценивания (связывания) энергии. На основании II закона термодинамики можно сделать вывод, что количество работы, производимое любой системой, определяется не общим количеством энергии, а только количеством свободной энергии. Применительно к химическим процессам II закон термодинамики показывает, что в химических реакциях так же, как и в тепловых процессах, в работу может превращаться только свободная химическая энергия, являющаяся частью общей химической энергии.

Для химических процессов, протекающих при p = const и T = const (изобарно-изотермические процессы), выражение для свободной энергии по аналогии с уравнением $W = Q_1 - Q_2$ может быть записано в виде: $G = H - Q_2 = H - TS$, где **G -энергия Гиббса** - свободная энергия системы, способная переходить в работу; H - энтальпия системы - общее количество энергии в системе; TS - связанная энергия - часть энергии, неспособная превращаться в работу.

Для химических процессов, протекающих при V = const и T = const (изохорно-изотермические процессы), выражение для свободной энергии

можно записать в виде: A = U - TS

где **A- энергия Гельмгольца** - свободная энергия системы, способная переходить в работу; U - внутренняя энергия - общее количество энергии в системе.

Абсолютное значение энергии Гиббса и Гельмгольца рассчитать нельзя, так как невозможно определить абсолютные значений энтальпии и внутренней энергии. Однако можно рассчитать изменение свободной энергии при протекании процесса. Так как энергии Гиббса и Гельмгольца являются функциями состояния, то их изменение не зависит от пути протекания процесса и может быть рассчитано как: $\Delta G = G_2 - G_1$ $\Delta A = A_2 - A_1$,где: G_1 и G_2 - энергия Гиббса соответственно в начальном и конечном состояниях системы; A_1 и A_2 - энергия Гельмгольца соответственно в начальном и конечном состояниях системы. Тогда в соответствии с уравнениями можно записать: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$. Взаимосвязь между основными термодинамическими функциями может быть представлена в виде следующей схемы.

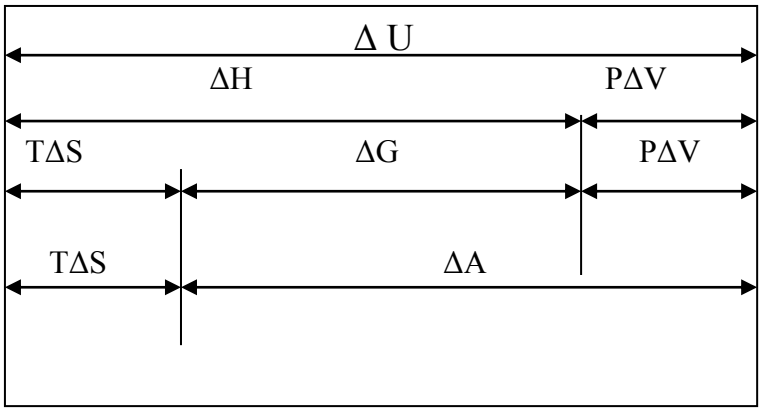


Рисунок 9 - Взаимосвязь между термодинамическими функциями.

Как следует из рисунка, энергия Гиббса ΔG по величине меньше энергии Гельмгольца ΔA, так как энтальпии ΔH меньше изменения внутренней энергии Δ U на величину работы расширения PΔV.

3.1.5.1 Изменений энергии Гиббса и Гельмгольца как критерий направленности химических реакций.

Энергии Гиббса и Гельмгольца позволяют оценить принципиальную возможность самопроизвольного протекания процессов. Самопроизвольно протекают только такие химические реакции, которые могут совершать полезную работу. Принято считать, что если система совершает работу, то такая работа положительная, $W_{хим} > 0$. Так как полезная работа химической реакции осуществляется за счет превращения свободной энергии в работу, т.е. за счет убыли свободной энергии, то можно записать: для изобарно-изотермического процесса (P=const, T= const) $W_{хим} = -\Delta G$ для изохорно-изотермического процесса (V=const, T= const) $W_{хим} = -\Delta A$.

Следовательно, химические реакции самопроизвольно могут протекать

только в **направлении уменьшения свободной энергии системы**, т.е. в направлении убыли энергии Гиббса или Гельмгольца. Поэтому критерием принципиальной возможности самопроизвольного протекания химических реакций является условие: **для изобарно-изотермического процесса $\Delta G<0$, а для изохорно-изотермических процессов $\Delta A<0$.**

Если $\Delta G>0$ или $\Delta A>0$, то реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не может. В этом случае самопроизвольно может протекать только обратная реакция.

Если система достигла минимального значения свободной энергии $\Delta G=min$ или $\Delta A=min$, то имеет место состояние равновесия. Поэтому условием равновесия химической реакции является: для изобарно-изотермических процессов $\Delta G=0$, для изохорно-изотермических $\Delta A=0$.

Чем меньше алгебраическая величине ΔG или ΔA, тем дальше система находится от состояния равновесия и тем она более реакционноспособна.

В большинстве случаев химические реакции проводят при постоянном давлении. Поэтому наиболее часто в качестве критерия направленноси химических процессов используют изменение энергии Гиббса.

Факторы, влияющие на направленность химических процессов.

В соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ знак и величина изменения свободной энергии Гиббса, а, следовательно, и направление протекания химической реакции, определяются знаком и величиной изменения энтальпийного фактора ΔH и энтропийного фактора $T\Delta S$.

Таблица 1Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направленность химических процессов.

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG		Направление протекания реакции	
		Низкие T	Высокие T	Низкие T	Высокие T
-	+	-	-	→	→
+	-	+	+	←	←
+	+	+	-	←	→
-	-	-	+	→	←

На основании приведенной таблицы можно сделать следующие выводы:

1. Если реакция экзотермическая, $\Delta H_r^o<0$ и протекает с увеличением энтропии $\Delta S_r^o>0$, то $\Delta G_r^o<0$ при всех температурах, и реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах, в том числе и при низких, например: $NH_4NO_{3(г)}=N_2O_{(г)}+2H_2O_{(г)}$, $\Delta H_{r,298}^o$=-200кДж, $\Delta S_{r,298}^o$ = 6,5Дж/К.
2. Если реакция эндотермическая, $\Delta H_r^o>0$ и протекает с уменьшением энтропии $\Delta S_r^o<0$, $\Delta G_r^o>0$ при всех температурах. Такая реакция невозможна при любых температурах, например: $N_{2(г)}+1/2O_{2(г)}=N_2O_{(г)}$; $\Delta H_{r,298}^o$=34,19 кДж, $\Delta S_{r,298}^o$=-53,9Дж/К.
3. Если реакция эндотермическая $\Delta H_r^o>0$ и протекает с увеличением

энтропии $\Delta S^o_r > 0$, то величина и знак изменения энергии Гиббса будут определяться соотношением абсолютных значений энтальпийного и энтропийного факторов:

3.1. При низких температурах, когда $|\Delta H^o_r| > |T\ \Delta S^o_r|$, следовательно $\Delta G^o_r > 0$ протекание реакции невозможно;

3.2. При высоких температурах, когда $|\Delta H^o_r| < |T\ \Delta S^o_r|$,следовательно $\Delta G^o_r < 0$ протекание реакции возможно;

3.3. При температуре, когда $|\Delta H^o_r| = |T\ \Delta S^o_r|$, $\Delta G^o_r = 0$,и система находится в равновесии, например: $C_{(гр)}+CO_{2(г)}=2CO_{(г)}$; $\Delta H^o_{r,298}=172{,}5$кДж, $\Delta S^o_{r,298}=175{,}6$Дж/К.

Таким образом, эндотермические реакции протекают только при высоких температурах за счет энтропийного фактора, т.е. за счет стремления системы к увеличению беспорядка.

4. Если реакция экзотермическая $\Delta H^o_r < 0$ и протекает с уменьшением энтропии $\Delta S^o_r < 0$ то величина и знак изменения энергии Гиббса также будут определяться соотношением абсолютных значений энтальпийного и энтропийного факторов:

4.1. При низких температурах, когда $|\Delta H^o_r| > |T\Delta S^o_r|$, следовательно $\Delta G^o_r < 0$, протекание реакции возможно;

4.2. При высоких температурах, когда $|\Delta H^o_r| < |T\Delta S^o_r|$, $\Delta G^o_r > 0$ и протекание реакции невозможно,

3.1.5.2 Методы расчета изменения энергии Гиббса

Изменение энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать двумя методами.

По стандартным энергиям Гиббса образования веществ. Изменение энергии Гиббса при реакции образования I моль вещества из простых веществ, устойчивых при 298К, отнесенное к стандартным условиям, называют стандартной энергией Гиббса образования этого вещества и обозначают $\Delta G^o_{f,298}$(В). Энергия Гиббса образования устойчивых при стандартных условиях простых веществ условно принимается равным нулю, например: $\Delta G^o_{f,298}(O_{2(г)})=0$; $\Delta G^o_{f,298}(N_{2(г)})=0$.

Величины стандартных энергий Гиббса образования веществ сведены в таблицы. Учитывая, что энергия Гиббса есть функция состояния, на основании I следствия из закона Гесса можно записать: $\Delta G^o_{f,298} = \Sigma\ n_j\ \Delta G^o_{f,298}$(прод) - $\Sigma\ n_i\ \Delta G^o_{f,298}$(исх)

где $\Delta G^o_{f,298}$ – стандартная энергия Гиббса образования веществ, кДж/моль; n_i, n_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Пример: Рассчитать энергию Гиббса реакции по значениям энергий Гиббса образования веществ и сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса:

$CH_3OH_{(ж)} = CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$

$$CH_3OH_{(ж)} = CO_{(г)} + 2H_{2(г)}$$

$\Delta G^o_{f,298}$, кДж/моль -166,23 -137,14 0

Рассчитываем изменение энергии Гиббса реакции:

$\Delta G^o_{r,298} = \Delta G^o_{f,298}(CO_{(г)}) - \Delta G^o_{f,298}(CH_3OH_{(ж)}) = -137{,}14 - (-166{,}23) = 29{,}09$ кДж.

Так как энергия Гиббса имеет положительное значение, то в прямом направлении самопроизвольно реакция протекать не будет.

По стандартным энтальпиям образования и стандартным энтропиям веществ. Если отсутствуют величины стандартных энергий Гиббса образования веществ или реакция протекает при температуре, отличной от стандартной, то, принимая в первом приближении, что энтальпия образования и энтропии веществ не зависят от температуры, изменение энергии Гиббса химической реакции при любой температуре $\Delta_r G^0(T)$ можно рассчитать по уравнению

$\Delta G^o_{r,298} = \Delta H^o_{r,298} - T \cdot \Delta S^o_{r,298}$ где $\Delta H^o_{r,298}$ – изменение стандартной энтальпии реакции, $\Delta S^o_{r,298}$ - изменение стандартной энтропии реакции; Т - температура протекания реакции.

Стандартное изменение энтальпии и энтропии реакции рассчитывается на основании 1следствия из закона Гесса.

Возможность самопроизвольного протекания реакции при 360 К определяется знаком величины изменения Гиббса:

если $\Delta G^o_r(T) < 0$, самопроизвольное протекание реакции возможно;

если $\Delta G^o_r(T) > 0$, то при заданной температуре реакция невозможна.

Значение $\Delta G^o_r(T)$ рассчитываем по формуле:

$$\Delta G^o_r(T) = \Delta H^o_{r,298} \cdot 10^3 - T\ \Delta S^o_{r,298}$$

где $\Delta H^o_{r,298}$ - изменение стандартной энтальпии реакции, кДж: $\Delta S^o_{r,298}$ - изменение стандартной энтропии реакции, Дж/К:

10^3 - пересчет кДж в Дж.

3.2 Основные понятия химической кинетики

Химическая кинетика представляет собой раздел физической химии, в котором изучаются, закономерности протекания химических процессов во времени.

Рассматриваемые в кинетике реакции разделяют на гомогенные, гетерогенные, топохимические. Гомогенные реакции протекают в одной фазе (газовой или жидкой), гетерогенные - на границе раздела фаз (например, «газ - твердое тело»), К топохимическим относят реакции, связанные с изменением структуры реагирующих твердых тел.

Различают простые (элементарные) и сложные реакции. Простая реакция представляет собой одностадийный химический процесс превращения исходных веществ непосредственно в продукты реакции. Сложные реакции многостадийны и состоят из нескольких простых реакций (элементарных

стадий), последовательность которых представляет собой схему, или механизм реакции.

Для простых реакций применимо понятие молекулярности (М), под которой понимают число молекул (атомов, ионов), принимающих участие в элементарном акте химической реакции.

Элементарные реакции с участием одной, двух и трех молекул называют соответственно моно-, би- и тримолекулярными. Мономолекулярными являются реакции разложения и перегруппировки, би- или тримолекулярными - реакции присоединения, замещения или обмена, протекающие как в газовой, так и в жидкой фазе (растворе). В случае сложных реакций можно говорить о молекулярности только отдельных стадий.

Одним из важнейших в химической кинетике является скорость реакции, Скорость гомогенной химической реакции по *i*-му веществу (w_i) определяют как изменение количества молей этого вещества в единицу времени в единице объема:

$$w_i = \pm \frac{1}{\mathrm{V}} \frac{dn_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \qquad (1)$$

Если объем системы в ходе протекания химической реакции не изменяется, то скорость реакции определяют как изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени:

$$w_i = \pm \frac{dC_i}{dt}, [w_i] = \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \qquad (2)$$

Для нахождения скорости реакции на основании результатов эксперимента строят *кинетические кривые* - зависимости С,- = *f(t),* которые для исходных реагентов имеют вид убывающих (рис. 1.1, *а*, кривая 1*),* а для продуктов реакции - возрастающих (рис. 1.1, а,кривая 2).

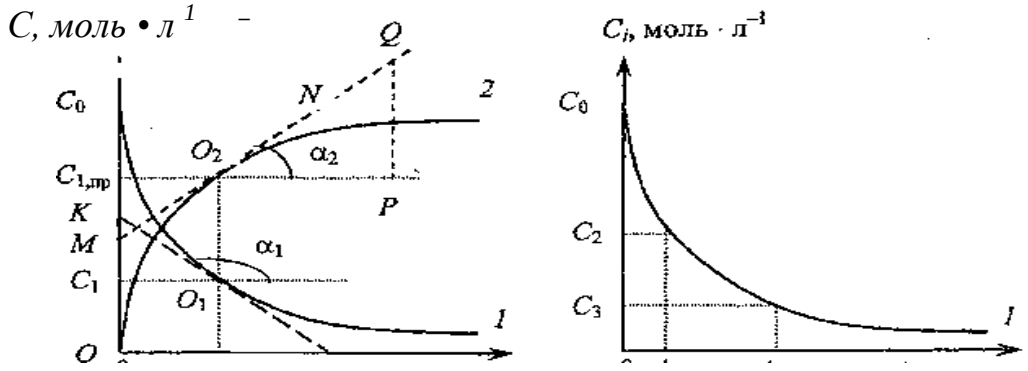


Рисунок 1 - Нахождение истинной (а) и средней (б) скорости химической реакции по кинетическим кривым для исходного реагента (1) и продукта реакции (2)

Скорость химической реакции - положительная величина ($w_i > 0$), поэтому ; если за ходом реакции следят по изменению количества

(концентрации) исходного ; реагента, то в уравнениях (1.1), (1.2) ставится знак «-», а если продукта, то знак «+».

Различают *истинную* (w_i) и *среднюю* ($\overline{w_i}$) скорости реакции, скоростъ реакции по данному веществу (w_i) и скорость реакции в целом (w). *Истинная* скорость реакции характеризует скорость данной реакции в конкретный момент времени и определяется формулой (2). Для нахождения в момент времени t_1 (в который концентрация исходного реагента равна *Си а продукта* – $C_{1,np}$) проводят касательную к зависимости от времени концентрации либо исходного реагента (касательная *KL* к кривой 1 в *точке* O_1), либо продукта реакции (касательная *MN* к кривой *2 в точке* 0_2) и по тангенсу угла наклона этой касательной к положительному направлению оси абсцисс определяют искомую скорость реакции *(рис. 1.1, а):*

$$w_i = -\mathrm{tg}\alpha_1 = \frac{|KO|}{|OL|} = \frac{|KC_1|}{|C_1O_1|}, \text{ или } w_i = \mathrm{tg}\alpha_2 = \frac{|QP|}{|O_2P|}$$

Средняя скорость реакции по веществу i ($\overline{w_i}$)) за данный промежуток времени *(Δt)* равна отношению изменения концентрации вещества (ΔC_i) к конечному промежутку времени *(Δt),* в течение которого это изменение произошло:

$$\overline{w_i} = \pm\frac{\Delta C_i}{\Delta t} \qquad (3)$$

Согласно основному постулату химической кинетики (закону действующих масс, или закону Гул*ъдберга* - Вааге), скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Для реакции основной постулат химической кинетики имеет вид

$$w = kC_{A_1}^{n_1} C_{A_2}^{n_2} ... C_{A_i}^{n_i} \qquad (4)$$

где k- константа скорости химической реакции; $C_{A_1} C_{A_2} ... C_{A_i}$ - текущие концентрации реагентов A_1, A_2, A_i; n_1, $n_{2...}$, n_i - частные *поряд*ки реакции по веществам A_1, A_2, A_i.

Сумма частных порядков реакции называется общим (*полным)* порядком реакции (n):

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_i \qquad (5)$$

Как частные, так и общий порядок реакции могут быть целыми и дробными, положительными и отрицательными (а также равными нулю), в общем случае величина частного порядка по веществу не равна стехиометрическому коэффициенту перед этим веществом в уравнении реакции. Равенство $v_i = n_i$ наблюдается только в том случае, если уравнение реакции записано в соответствии с ее механизмом (молекулярностью). Порядок простой химической реакции соответствует ее молекулярности. Так, порядок просстых мономолекулярных реакций равен единице, бимолекулярных - двум.

~ По физическому смыслу k численно равна скорости химической реакции, если текущие концентрации всех ее участников равны единице. Поэтому константу скорости иногда называют удельной скоростью химическои реакции

Скорость гомогенной химической реакции зависит от природы и концентраций (парциальных давлений) реагентов, температуры, давления (для жидкофазных эта зависимость выражена слабо ввиду малой сжимаемости жидкостей), наличия (и концентрации) катализатора (или ингибитора) и иных факторов (для реакций, протекающих в растворах, от природы растворителя)

Константа скорости химической реакции не зависит от концентраций (парциальных давлений) участников реакции и зависит от всех остальных параметров, влияющих на скорость химической реакции. Величина k' *зависит* от концентрации участника реакции B, поэтому k' и называется псевдоконстантой скорости реакции.

Совмещая уравнение (2) и (4) получим выражение

$$\pm \frac{1}{v_1}\frac{dC_{A_1}}{dt} = w = kC_{A_1}^{n_1}C_{A_2}^{n_2}...C_{A_i}^{n_i} \qquad (6)$$

Которое в случае $v_i = 1$ *и выраженное через скорость убыли концентрации исходного реагента имеет вид*

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = kC_{A_1}^{n_1}C_{A_2}^{n_2}...C_{A_i}^{n_i} \qquad (7)$$

Уравнение (7) называется кинетическим уравнением необратимой реакции в дифференциальной форме или дифференциальной формой записи кинетического уравнения необратимой реакции.

3.2.1 Кинетика необратимых (односторонних реакций)

Реакция 0-го порядка

Для необратимой реакции 0-го порядка (п = 0) типа A → B кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k_0 C_A^0 = k_0 \qquad (8)$$

где k0 - константа скорости необратимой реакции 0-го порядка

Интегральные формы кинетического уравнения для необратимой реакции 0-го порядка имеют вид:

$$C_A = C_{0,A} - k_0 t \qquad (9)$$

$$C_A = C_{0,A} - k_0 t \qquad (10)$$

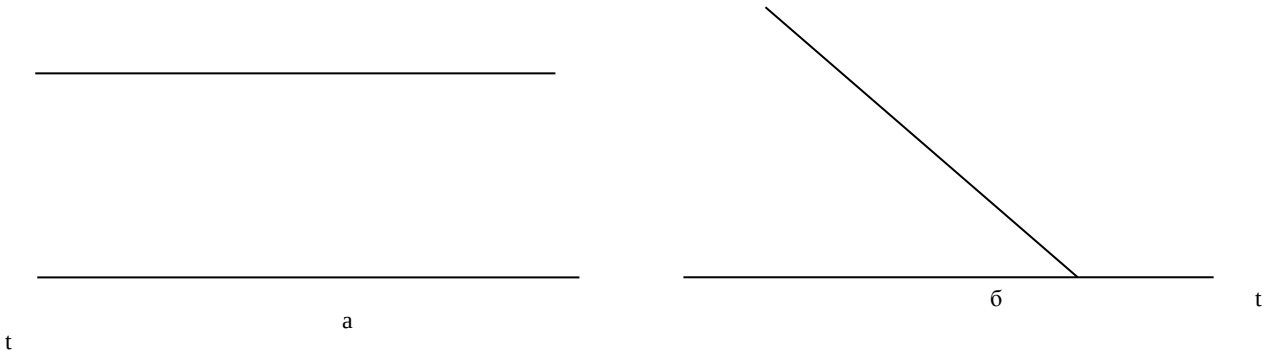


Рисунок 2 – Скорость (а) и концентрация (б) для реакции нулевого порядка

$$k_0 = \frac{1}{t}(C_{0,A} - C_A)$$

Нулевой порядок реакции означает отсутствие зависимости скорости реакции (w=-dC$_A$!dt) от концентрации реагирующего вещества (C$_A$), что возможно, если концентрация реагента поддерживается постоянной (например, в насыщенном растворе вещества, контактирующем с избытком этого нерастворившегося вещества) или скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества, которая очень велика и в ходе реакции практически не изменяется, а иными факторами - концентрацией катализатора (при гомогенном катализе) или фермента (при ферментативном катализе), количеством поглощенного света (для фотохимических реакций) и др.

Важной кинетической характеристикой химической реакции является время (период) полупревращения, или время (период) полураспада $\tau_{1/2}$ данного исходного вещества, т. е. время, в течение которого концентрация исходного вещества уменьшается в два раза: если t = $\tau_{1/2}$, то C$_A$ = C$_{0,A}$ /2. Формулу для расчета времени полупревращения $\tau_{1/2}$ необратимой реакции 0-го порядка имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{0,A}}{2k_0} \qquad (11)$$

Реакция 1-го порядка.

Скорость реакции типа A → B прямо пропорциональна концентрации исходного реагента A:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \qquad (12)$$

где k$_1$ – константа скорости необратимой реакции 1-го порядка.

Интегральные формы кинетического уравнения для необратимой реакции 1-го порядка имеют вид:

$$\ln C_A = \ln C_{0,A} - k_1 t \qquad (13)$$

$$C_A = C_{0,A} e^{-k_1 t} \qquad (14)$$

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{0,A}}{C_A} = -\frac{1}{t}\ln(1-\alpha_A) \quad (15)$$

где $\alpha_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} = \frac{C_{0,A} - C_A}{C_{0,A}}$ степень превращения вещества А.

Удобство уравнения (4) состоит в том, что с его помощью можно описывать кинетику необратимой реакции 1-го порядка в случае, когда концентрация исходного реагента А неизвестна.

Период полупревращения реакции 1-го порядка находят по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0{,}693}{k_1} \quad (16)$$

Помимо времени полупревращения ($\tau_{1/2}$), при описании кинетики химических реакций используют так называемое характеристическое время (время частичного прореагирования τ_α , т.е. время, за которое степень превращения исходного реагента А составит α_A.

Реакция 2-го порядка.

Для необратимой реакции 2-го порядка (п - 2) типа 2А → В или А + В → D при равенстве начальных концентраций исходных реагентов А и В ($C_{0,A} = C_{0,B}$), кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2 \quad (17)$$

где k_2 - константа скорости необратимой реакции 2-го порядка. Решение уравнения (1) записывают в формах:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0,A}} + k_2 t \quad (18)$$

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{1 + C_{0,A} k_2 t} \quad (19)$$

$$k_2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0,A}}\right) = \frac{1}{t}\frac{C_{0,A} - C_A}{C_A C_{0,A}} \quad (20)$$

Выражение для периода полупревращения реакции имеет вид

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_{0,A} k_2} \quad (21)$$

Если при протекании необратимой реакции 2-го порядка (п = 2) типа А + В → D + Е начальные концентрации исходных реагентов А и В различны ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$), то реакция имеет 1-й порядок по веществу А ($n_A = 1$) и 1-й порядок по веществу В ($n_B = 1$), а ее кинетическое уравнение в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{dC_x}{dt} = k_2 C_A C_B \qquad (22)$$

где $C_x = C_{0,a} - C_A = C_{0,B} - C_в$ - концентрация любого из образовавшихся к моменту времени t продуктов реакции (D или E).

Интегрируя по частям уравнение (6), получим кинетическое уравнение в интегральной форме (7) для необратимой реакции 2-го порядка при различных начальных концентрациях исходных реагентов A и B ($C_{0,A} \neq C_{0,B}$):

$$k_2 t = \frac{1}{C_{0,A} - C_{0,B}} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,B} C_B} \qquad (23)$$

В данном случае также можно говорить о времени полупревращения, однако таких времен будет два: $\tau_{1/2,A} \neq \tau_{1/2,B}$

Реакция 3-го порядка.

Дифференциальная форма записи кинетического уравнения необратимой реакции 3-го порядка (п = 3) типа $3A \rightarrow E$ либо $A + B + D \rightarrow E + F$ при равенстве начальных концентраций исходных реагентов ($C_{0,A} = C_{0,в} = C_{0,D}$) записывается как

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_A^3 \qquad (24)$$

где k_3 - константа скорости необратимой реакции 3-го порядка. Решение уравнения (1) имеют вид:

$$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{0,A}^2} + 2k_3 t \qquad (25)$$

$$C_A = \frac{C_{0,A}}{\sqrt{1 + 2k_3 t C_{0,A}^2}} \qquad (26)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{0,A}^2}\right) = \frac{1}{2t}\frac{C_{0,A}^2 - C_A^2}{C_A^2 C_{0,A}^2} \qquad (27)$$

а периода полупревращения необратимой реакции 3-го порядка рассчитывается по формуле

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2}\frac{1}{C_{0,A}^2 k_3} \qquad (28)$$

3.2.2 Кинетика сложных реакций

При изучении кинетики сложных реакций, состоящих из не; скольких элементарных стадий, используют принцип независимости химических реакций: если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется основному постулату химической кинетики независимо от

других реакций. Рассмотрим основные типы сложных реакций (обратимые, параллельные, последовательные), для упрощения полагая, что элементарные стадии этих реакций имеют 1 -й порядок каждая.

Обратимые реакции. Для реакции типа

$$A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftarrows}} B \qquad (29)$$

закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_+ C_A - k_- C_B \qquad (30)$$

где k_+ и k_- - константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

Решение этого уравнения имеет вид

$$k_+ + k_- = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{0,A} - C_{A,\infty}}{C_A - C_{A,\infty}} = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{B,\infty}}{C_{B\infty} - C_B} \qquad (31)$$

где $C_{0,A}$, C_A и $C_{A,\infty}$ - соответственно начальная, текущая (в момещ! времени i) и равновесная концентрации исходного реагента А; $C_{в,\infty}$ и $C_в$ - равновесная и текущая концентрации продукта реакции В.

Состояние равновесия, в которое приходит система с течением времени, характеризуется константой равновесия (К), связанной с равновесными концентрациями участников реакции ($C_{A,\infty}$ и $C_{в,\infty}$) и константами скорости прямой (k_+) и обратной реакций (k_-) соотношением (4):

$$K = \frac{C_{B,\infty}}{C_{A,\infty}} = \frac{k_+}{k_-} \qquad (32)$$

Следует отметить, что уравнение (3) аналогично уравнению необратимых реакций 1-го порядка

3.2.3 Параллельные или конкурирующие реакции.

Если одно и то же вещество может реагировать по двум или более направлениям, давая различные продукты, то имеют место параллельные или конкурирующие реакции. Мы рассмотрим наиболее простой случай параллельных реакций, когда обе реакции протекают по первому порядку:

Параллельные реакции. Для параллельных реакций

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \qquad (33)$$

k_2 D

Кинетическое уравнение, с учетом принципа независимости реакций, записывается как

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_+ C_A + k_- C_B \qquad (34)$$

где k_1 и k_2 - константы скорости реакций образования веществ B и D соответственно.

Решение этого уравнения имеет тот же вид, что и для необратимой реакции 1-го порядка:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0,A}}{C_A} \qquad (35)$$

Для параллельных реакций отношение концентраций продуктов в любой момент времени постоянно и равно отношению констант скоростей соответствующих реакций:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (36)$$

Решение системы уравнений (3), (4) позволяет найти константы скорости параллельных реакций k_1 и k_2 .

Орпределив в какой-либо момент времени соотношение продуктов реакций, можно найти отношение констан, а следовательно, и каждую константу в отдельности. На рис. 3 показаны зависимости исходного вещества и продуктов от времени для параллельной реакции первого порядка.

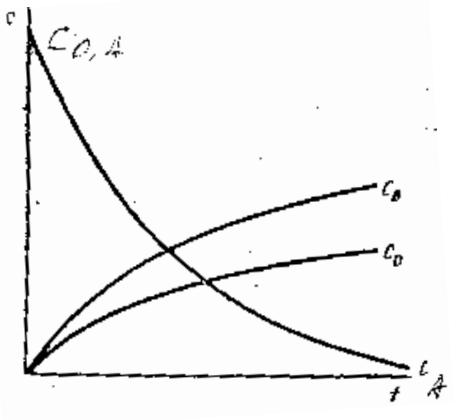


Рисунок 3 – Концентрация исходных и конечных веществ для параллельных реакций первого порядка

Последовательные реакции.

Если образование вещества D из вещества A протекает в две стадии, через образование промежуточного продукта (полупродукта) B:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D \qquad (37)$$

то применяя к этой системе закон действующих масс и принцип зависимости химических реакций, можно записать:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \qquad (38)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_B \qquad (39)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = -k_2 C_B \qquad (40)$$

где k_1 и k_2 - константы скорости 1-й (образование вещества B) и 2-й стадии (образование вещества D) соответственно.

Решая систему уравнений (2) - (4) при условии, что в начальный момент времени вещества B и D в реакционной смеси отсутствуют ($C_{0,B} = C_{0,D} = 0$), получим:

$$C_A = C_{0,A} \exp(-k_1 t) \qquad (41)$$

$$C_B = C_{0,A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right] \qquad (42)$$

$$C_D = C_{0,A} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t)\right] \qquad (43)$$

Уравнения (5), (6) и (7) описывают зависимость концентрации соответствующих веществ от времени (рис. 4). Исходное вещество монотонно убывает по экспоненциальному закону. Концентрация промежуточного вещества проходит через максимум. Конечное вещество образуется сначала медленно. Затем скорость образования возрастает, так что на кривой y имеется точка перегиба. s-образный вид кривой — характерная особенность последовательных реакций.

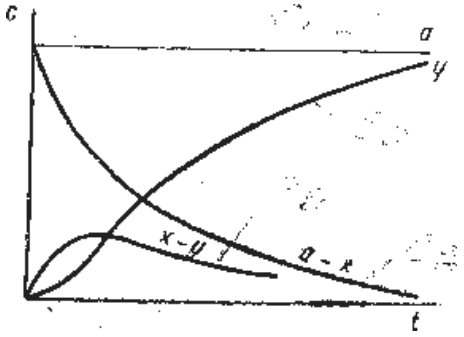


Рисунок 4 – Концентрации реагирующих
веществ последовательной реакции

Концентрация промежуточного продукта В достигает максимума при

$$t_{макс} = \frac{\ln(k_2 / k_1}{k_2 - k_1} \qquad (44)$$

Величина максимума определяется соотношением констант k_1 и k_2 , если $k_1 > k_2$, то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется; если $k_2 > k_1$, то полупродукт не успевает накапливаться и его концентрация в любой момент времени мала .

3.2.4 Кинетика гетерогенных реакций.

Реакции, в которых реагирующие вещества находятся в разных фазах, называются гетерогенными. В отличие от гомогенных, где превращение может происходить при столкновении молекул в любой точке объема в гетерогенных реакциях оно осуществляется только на поверхности раздела между фазами. Такие реакции связаны с переносом реагентов из объема фаз к поверхности, где совершается химическое превращение, и отводом от нее продуктов реакции, т.е. они являются многостадийными. Отличительная особенность гетерогенных реакций заключается в зависимости их скоростей от отношения между поверхностью фаз и их объемом.

Процессы переноса реагирующих веществ называются массопередачей — внешней или внутрнней. Скорость многостадийного процесса, как правило, определяется скоростью самой медленной стадии.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями его последовательных звеньев или стадий.

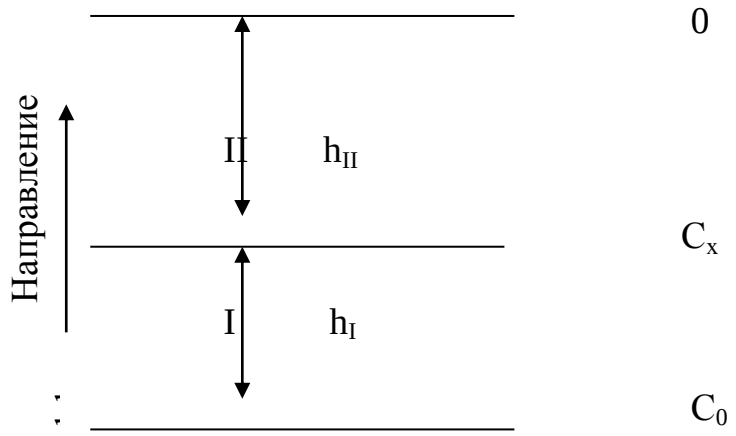


Рисунок 5 – Схема стационарной дмффузии

Если скорость одной из них намного меньше остальных, то она, как отмечалось выше, будет определять суммарную скорость сложного процесса.

Если же скорости отдельных стадий сравнимы между собой, то в силу их взаимной связи суммарная скорость может быть не равна скорости самой медленной стадии. Например, протекание быстрой стадии может ускорить предшествующую ей более медленную.

Кинетика реакций, в которых наиболее медленным звеном является подвод вещества к зоне реакций или отвод от нее продуктов превращения, называетется диффузионной. Если же самым медленным звеном является химическая реакция или какое-либо физическое превращение, то процесс лежит в кинетической области реагирования. При сравнимых скоростях массопередачи и химического превращения процессы находятся в промежуточной области. Сказанное относится к процессам, представляющим цепь звеньев. В случае одновременно протекающих параллельных процессов определяющим является самый быстрый.

Рассмотрим сначала пример процесса, состоящего из последовательных стадий, — стационарную диффузию при переносе вещества через две фазы. (/ и II), отличающихся проницаемостью и толщинами, h_I и h_{II} соответственно (рис. 1). На внешней поверхности фазы I поддерживается постоянная концентрация диффундирующего вещества, равная C_0, а на внешней поверхности фазы II— концентрация, равная нулю. При стационарном процессе концентрация не зависит от времени, и на границе фаз она примет постоянное значение C_x. Вообще при таком процессе распределение концентрации диффундирующего вещества остается постоянным. В. каждой точке среды она сохраняет свою величину.

Закономерности диффузии описываются законами Фика. Первый закон Фика определяет величину переноса вещества в процессе диффузии:

$$\mathrm{d}m = - D \frac{dc}{dx} S dt \qquad (44)$$

где dm – масса переместившегося вещества; S - площадь сечения; dt - время; $\frac{dc}{dx}$ - градиент концентрации и направления переноса.

Знак минус в этом уравнении означает, что перемещение вещества происходит в направлении убыли концентрации. ,

Коэффициент D представляет собой массу вещества, продиффундировавшего через 1 $см^2$ поверхности за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. Он не зависит от времени и глубины проникновения диффундирующего вещества.

ВТОРОЙ ЗАКОН ФИКА связывает изменение концентрации диффундирующего вещества с ее изменением в пространстве:

$$\frac{dc}{dt} = \mathrm{D} \frac{d^2 c}{dx^2} \qquad (45)$$

Это уравнение, являясь общим дифференциальным уравнением диффузии, имеет определенное решение лишь при наличии известных граничных условий.

Граничными условиями называют заданные значения концентраций для определенных значений времени, протекающего от начала процесса t и расстояний от источника x.

Поток вещества $П_I$ через фазу определяется уравнением

$$П_I = D_I(C_I - C_X)/h_1 = \beta_I'(C_0 - C_x) \quad (46)$$

где D_I — коэффициент диффузии в фазе I, а отношение $\beta_I' = D_I/h_i$ называется коэффициентом массопередачи и имеет размерность см/с.

Поток вещества в фазе II равен:

$$П_{II} = D_{II}(C_X - 0)/h_{II} = \beta_{II}' C_x \quad (47)$$

Величина суммарного потока П

$$П = \beta'(C_0 - 0) = \beta' C_0 \quad (48)$$

В условиях стационарности вещество не накапливается ни в одной точке среды, поэтому $П = П_I = П_{II}$. Следовательно, $\beta_I'(C_0 - C_X) = \beta_{II}' C_x$. Это позволяет выразить концентрацию на границе фаз C_x уравнением

$$C_x = \beta_I' C_0/(\beta_I' + \beta_{II}') \quad (49)$$

и найти связь между величинами (β_I', β_{II}' и β'. Из уравнения (49) следует выражение для величины общего потока П

$$П = \beta_{II}' C_X = \beta_I' \beta_{II}' C_0 / /(\beta_I' + \beta_{II}') \quad (50)$$

Сопоставляя уравнения (50) и (48), видим, что

$$\beta' = \beta_I' \beta_{II}' / (\beta_I' + \beta_{II}') \text{ или } 1/\beta' = 1/\beta_I' + 1\beta_{II}' \quad (51)$$

Величины $1/\beta'$ носят общее название сопротивлений. Из уравнения (51) следует, что при последовательных процессах сопротивление равно сумме частных сопротивлений. Рассмотрим некоторые следствия из этого вывода. Пусть, например, $\beta_{II}' \prec\prec \beta_I'$, т. е. сопротивление одной фазы II значительно больше, чем другой: $1/\beta_{II}' > > 1/\beta_I'$) . В этом случае можно пренебречь первым членом правой части уравнения (8) и, следовательно, $\beta' = \beta_{II}'$. Соответственно, из уравнения (8) следует, что $C_x = C_0$, т. е. в .фазе I отсутствует градиент концентрации, и диффузионное сопротивление находится практически

полностью только в фазе IL Вообще, если фазы сильно отличаются своими сопротивлениями, то скорость процесса определяется диффузией через фазу с наибольшим сопротивлением.

Многие процессы в металлургии включают диффузию вещества к поверхности, на которой они вступают. Допустим, что эта реакция A <=> B имеет первый порядок относительно концентрации вещества A. Обозначая эту концентрацию на поверхности через $C_{ПА}$, найдем, что скорость реакции выражается уравнением $\omega = k_I C_{ПА} - k_2 C_B$. При равновесии с B $\omega = 0$ и $k_2 C_B = k_I C_{ПА}^{равн}$ Отсюда $\omega = k_I(C_{ПА} - C_{ПА}^{равн})$, т.е. скорость пропорциональна разности между фактической и равновесной концентрациями. Если система дплека от равновесия, то $C_{ПА}^{равн} = 0$ и $\omega = kC_{ПА}$.

В качестве примера наложения диффузионной и химической стадий рассмотрим обезуглероживание поверхностного слоя стали при ее нагреве в атмосфере водорода. На поверхности металла происходит реакция [C] + $+2H_2$(г) = CH_4 (г), и концентрация углерода уменьшается. Поэтому начинается его диффузия из объема к поверхности. Для малых времен концентрацию углерода в объеме металла C_0 можно считать постоянной. При стационарном течении процесса на поверхности устанавливается концентрация $C_п$, не изменяющаяся во времени, поскольку ее убыль в результате реакций: восполняется диффузией.

Диффузионный поток углерода к поверхности металла составляет:

$$П = \beta'(C_0 - C_П) \qquad (52)$$

Примем для простоты, что реакция имеет первый порядок, т. е. $\omega = kC_П$. Тогда в условиях стационарности

$$\beta'(C_0 - C_П) = kC_П \text{ и } C_П = \beta' C_0/(\beta' + k) \qquad (52)$$

Отсюда следует, что $\omega = k\beta' C_0/(\beta' + k)$. Обозначим отношение $k\beta'/(\beta' + k)$ через $\beta'_{сум}$ следует, что

$$1/\beta'_{сум} = 1/\beta' + 1/k \qquad (53)$$

т.е. суммарное сопротивление есть сумма диффузионного и химического сопротивлений. Рассмотрим два крайних случая. Первый - быстрая химическая реакция, т. е. $k >> \beta'$. Это означает, что в уравнении (53) можно пренебречь величиной 1/k и $\beta'_{сум} = \beta'$. Следовательно, процесс идет в диффузионной области и, как видно из уравнения 10 Сп намного меньше, чем Со, в результате чего возникает значительный градиент концентрации углерода между объемом и поверхностью. Если, наоборот, скорость химической реакции мала $k << \beta'$, то она и определяет суммарную скорость процесса. При этом в металле

отсутствует градиент концентрации углерода. Gренебрегая. величиной k по сравнению с β' в уравнении (52) находим, что Сп = Со.

3.2.5 Топохимические реакции

Для пояснения особенностей топохимических реакций рассмотрим реакции разложения с образованием твердой фазы, например разложение кристаллогидратов, карбонатов, гидроксидов и оксидов. Как правило, в большинстве опытов использованы порошкообразные исходные вещества, где диффузионные торможения исключаются и легко могут быть сведены к минимуму.

Топохимический процесс протекает в узкой реакционной зоне, которую часто называют фронтом реакции или реакционной поверхностью раздела.

Таким образом, лимитирующей стадией в этих процессах является химическая стадия в широком понимании: не только разрушение связей в исходном кристалле и образование новых в продуктах реакции, но и оформление твердого продукта в кристаллохимическй определенную фазу. Не только первый акт, но и кристаллохимическое оформление продукта при топохимических процессах происходят в непосредственной близости к поверхности раздела исходный кристалл — продукт реакции и охватывают всего несколько атомных (молекулярных) слоев.

При топохимических процессах реакция начинается только после образования реакционной зоны и изменение скорости реакции во времени определяется изменением площади реакционной зоны.

Характерной особенностью этих реакций является вид зависимости степени превращения α (отношения израсходованного в реакции количества исходного вещества к начальному в данный момент времени) – α = f(t).

Типичный ход кинетической кривой для порошкообразных веществ в координатах степень превращения — время от начала процесса показан на рис. 2. За сходство с верхней ветвью греческой буквы σ кривые этого вида получили наименование СИГМОИДНЫХ КРИВЫХ, они являются интегральными, так как ординаты для каждого значения абсцисс показывают полную степень превращения от начала реакции до данного момента. Скорость процесса, т. е. приращение степени превращения для данного момента времени, за интервал DT, находят как тангенс угла наклона касательной к интегральной кривой при заданном Т. Зависимость скорости реакции $\frac{d\alpha}{dt}$ от времени показана на рис. 2. Начиная от нулевого значения при Т = 0, скорость возрастает, проходит через максимум, соответствующий точке перегиба интегральной кривой, и уменьшается далее до нуля. Используют также понятие ЭМПИРИЧЕСКОЙ СКОРОСТИ $K_Э$, соответствующее точке перегиба, очевидно, она представляет собой максимальную скорость, наблюдаемую в ходе процесса. Отрезок, отсекаемый на оси времени касательной к интегральной кривой в точке перегиба, называют ПЕРИОДОМ ИНДУКЦИИ ($Т_П$)

Схематически модель такого процесса показана на рис. 3 для $t_1 = 0 < t_2 < t_3 < t_4$

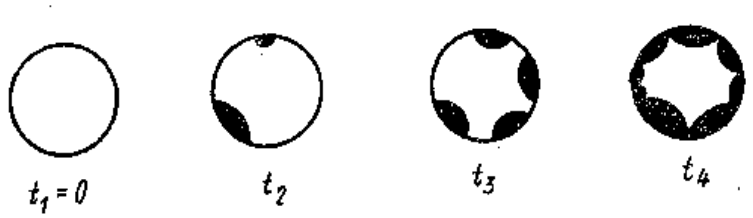


Рисунок 6 – Схема развития реакционной зоны на зернах порошка

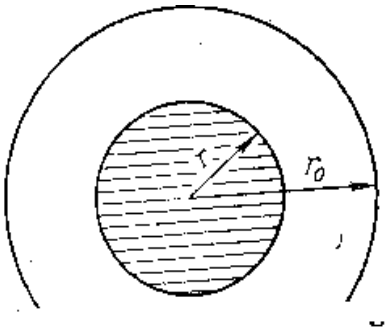
Топохимическую реакцию можно представить как последовательность таких стадий: 1) образование отдельных молекул или элементарных ячеек продукта реакции на поверхности исходного вещества;

2) возникновение отдельных зародешей (ядер) фазы продукта реакций;

3) рост ядер вплоть до смыкания их, образование на поверхности исходного вещества слоя продукта реакции;

4) рост сплошного слоя продуктов реакции за счет сокращения объема (и поверхности) еще непрореагировавшего вещества.

Например, термическая диссоциация известняка $CaCO_3$(т) = CaO(т) + CO_2(г) идет на границе $CaCO_3$ — CaO. Реакция начинается с распада аниона CO_3^{2-} и выделения CO_2. В результате образуется пересыщенный раствор CaO в $CaCO_3$. Дальнейшее развитие реакции возможно, если внутри старой фазы возникают зародыши новой, которые образуют поверхности раздела. Последнее сопровождается затратой работы, следовательно, преодолением энергетического барьера. Поэтому обычно зародыши новой фазы возникают вблизи различных дефектов структуры твердого тела, где их образование облегчено. После образования достаточного числа зародышей реакция развивается на поверхности раздела зародыш — матрица. Период, в течение которого образуются микроскопические зародыши, называется индукционным, при этом скорость превращения очень мала. Постепенно она начинает увеличиваться. Это происходит, во-первых, из-за увеличения числа зародышей, которое облегчается в результате искажения кристаллической решетки матрицы уже существовавшими, и, во-вторых, благодаря росту всех зародышей. Таким образом, скорость процесса со временем не уменьшается, а напротив растет. Подобные процессы имеют автокаталитический характер. Катализатором здесь является продукт реакции, а ее ускорение определяется увеличением общей поверхности, на которой идет превращение вследствие роста зон продукта вокруг зародышей. Увеличение скорости реакции происходит до тех пор, пока отдельные зоны прореагировавшего вещества не начнут объединяться. При этом поверхность раздела между новой и старой фазами будет уменьшаться. Скорость превращения, достигнутая к этому моменту, максимальна, а затем она монотонно падает.



Скорость топохимических реакций обычно характеризуется степенью превращения (разложения) вещества - α в единицу времени.

$$V_{ист} = \frac{d\alpha}{d\tau} \approx \frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau}$$

Скорость топохимической реакции не является постоянной и изменяется в процессе реакции. Характерным признаком топохимической реакции является S - образный вид интегральной кинетической кривой $\alpha = f(\tau)$ (рис. 7, кривая 1).

Дифференциальная кинетическая кривая $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau} = f(\tau)$, показывающая истинную скорость реакции в каждый момент времени $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\tau}$ имеет экстремальный характер (рис. 7, кривая 2).

Скорость топохимической реакции зависит от величины реакционной поверхности, которая изменяется в процессе протекания реакции. Поэтому, при протекании топохимической реакции можно выделить 3 периода

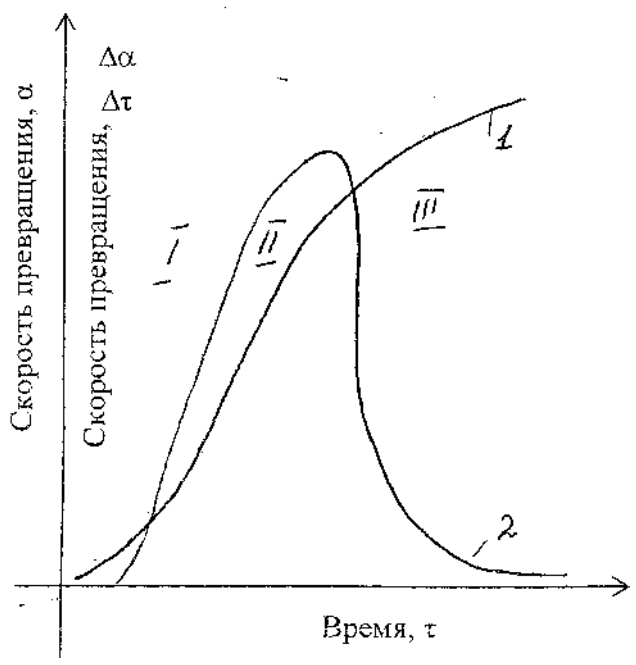


Рисунок 7 – Интегральная и дифференциальная кинетические кривые топохимической реакции

1. Индукционный период (участок 1), характеризуется очень низкой скоростью реакции. Это обусловлено тем, что топохимические реакции начинаются не на всей поверхности зерен исходного твердого вещества, а на пс-у С. Зальных центрах - активных центрах - местах, где связи частиц (атомов, молекул, ионов) друг с другом ослаблены. Такими центрами являются вершины углов, ребра кристаллов, места, имеющие различные точечные и линейные дефекты кристаллической структуры.

В начальный период реакции на активный центрах образуются зародыши новой фазы, на контакте которых с исходным веществом и начинает протекать реакция. Так как в начале процесса поверхность раздела, на которой протекает реакция ничтожно мала, то и скорость процесса тоже мала.

2. Основной период (участок 2), характеризуется возрастанием скорости реакции, в то время как в обычных реакциях скорость реакции уменьшается вследствие снижения концентрации реагирующих веществ. Такое течение процесса называется автокаталитическим. Это объясняется тем, что по мере развития процесса происходит рост зародышей новой фазы, вследствие чего существенно увеличивается (в 10^5 - 10^8 раз) площадь поверхности раздела фаз. В результате этого повышается и скорость химического взаимодействия. Максимальная скорость реакции будет иметь место при наибольшей величине поверхности раздела фаз, когда поверхности отдельных реакционных зон перекроются друг другом.

3. Заключительный период (участок 3), характеризуется резким снижением скорости реакции, обусловленным тем, что после перекрывания отдельных реакционных зон резко сокращается суммарная поверхность раздела фаз.

Уравнение описывающее кинетику топохимических реакций, было выведено Б. В. Ерофеевым. В основу уравнения положена зависимость вероятности взаимодействия молекул данной системы от времени

$$p = 1 - l^{SPid\tau} = 1 - \exp(-S\int_0^{\tau} P_i d\tau) \qquad (54)$$

где: P - вероятность того, что молекулы данной системы прореагируют к моменту времени τ;

Pi - вероятность того, что молекулы данной системы прореагируют за промежуток времени от τ до $\tau + dt$.

Если система состоит из большего числа молекул, то P можно принять равным доле прореагировавших молекул - α.

Тогда:

$$\alpha = 1 - \exp(-S\int_0^{\tau} P_i d\tau) \qquad (55)$$

В общем случае вероятность взаимодействия молекул за промежуток времени от τ до τ + αt пропорциональна суммарной поверхности раздела фаз – поверхности реакции S

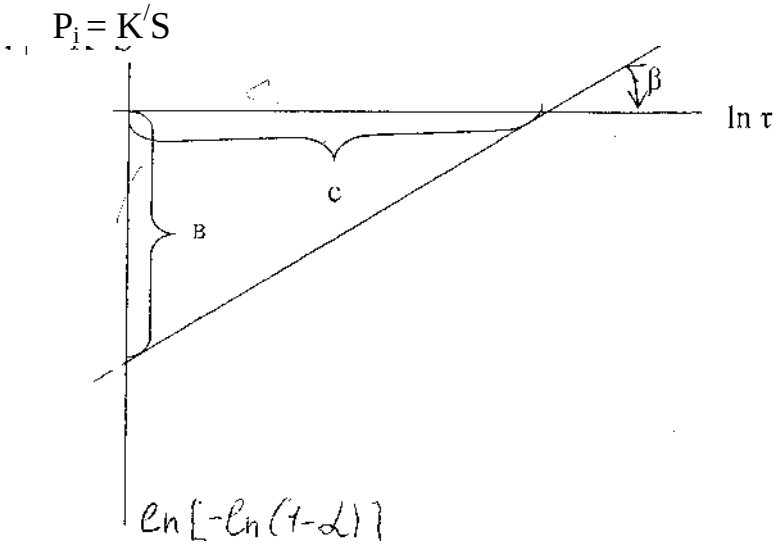


Рисунок 8 – Определение константы скорости k коэффициента m графическим методом

Поверхность реакции S изменяется во времени по экспоненциальной зависимости.

$$S = K^n \tau^n \qquad (56)$$

где: n – эмпирическая константа

Тогда,

$$P_i = k' \cdot K^n \cdot \tau^n \qquad (57)$$

Подставляя уравнение (57) в уравнение (55) и проводя интегрирование получим рабочее уравнение Ерофееева

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^m) \qquad (58)$$

где: k – константа скорости реакции;

m - эмпирический коэффициент.

Уравнение (58) является уравнение, логарифмической кривой. Уравнение Ерофеева описывает кинетику топохимической реакции только в основном периоде, который соответствует прямолинейному участку S – образной интегральной кривой скорости реакции (рис. 4, кривая 1).

3.2.6 Зависимость скорости реакции от температуры

Обычно константа скорости реакции возрастает в 2 – 4 раза при повышении температуры на 10°.

Чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре идет реакция; снижение энергии активации вызывает увеличение скорости. Аррениус выразил зависимость константы скорости от температуры уравнением:

$$\ln K = \frac{A}{T} + B \qquad (59)$$

где A и B — константы, характерные для данной реакции.

С другой стороны, константа равновесия, равная отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, зависит от температуры следующим образом:

$$\frac{dlnK}{dT} = \frac{dln\frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (60)$$

(предполагается, что реакция протекает при постоянном давлении).

Отсюда

$$\frac{dlnk_1}{dT} - \frac{dlnk_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Но ΔH - теплота реакции — при P = const можно представить как разность энергий активации прямой и обратной реакций.

Действительно, рассмотрим диаграмму рис. 1. Ясно, что $E_2 – E_1 = Q_p = \Delta H = (H_2 – H_1)$

Можно предположить, что вообще

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}(+C) \qquad (61)$$

где C – константа, одинаковая для прямой и обратной реакций.

Аррениус показал, что C = 0. В этом случае интегрирование дает:

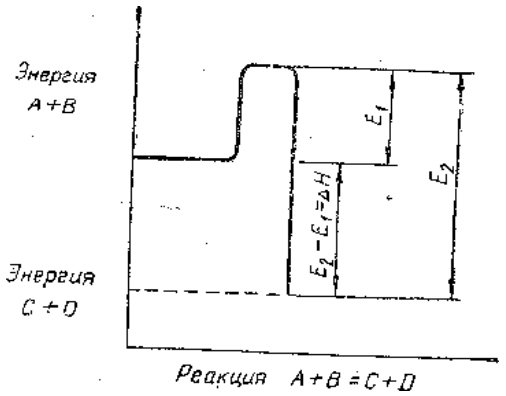


Рисунок 9 – диаграмма, иллюстрирующая связь между E и ΔH

Аррениус показал, что C = 0. В этом случае интегрирование дает:

$$\ln k = -\frac{E}{RT}(+B)$$

Таким образом,

$$k = e^{-\frac{E+B}{RT}} = e^{B} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где $k = ze^{-\frac{E}{RT}}$

$$z = e^{\frac{B}{RT}} \qquad (62)$$

Энергия активации (E_A) представляет собой минимальную избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре (в расчете на 1 моль), которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы при их столкновении произошла химическая реакция. Физический смысл E_A можно пояснить с помощью схем изменения энергии системы при переходе из начального (исходные реагенты) в конечное (продукты реакции) состояние.

Согласно современным теориям химической кинетики, превращение исходных реагентов (ИР) в продукты реакции (ПР) протекает через промежуточное состояние активированный комплекс (АК); в этом состоянии энергия системы максимальна. Для того чтобы прошла прямая реакция, молекулы реагирующих веществ должны преодолеть энергетический барьер, перейдя от ИР к ПР через АК. Для этого молекулы должны обладать избытком энергии $E_{A,1}$, который представляет собой энергию активации прямой реакции. Для протекания обратной реакции (перехода веществ из ПР в ИР молекулы ПР должны преодолеть энергетический барьер $E_{A,2}$, представляющий собой энергию активации обратной реакции.

Константа z есть общее число столкновений, происходящих в одну секунду между молекулами реагирующих веществ. Однако опыт показывает, что при одинаковых значениях E и числа столкновений скорости реакций могут сильно отличаться друг от друга.

Некоторые реакции между сложными молекулами (например, молекулами бутадиена) протекают так медленно, что их скорость в 10^4 меньше,

чем это соответствует числу активных: столкновений. Причиной этого явления, по-видимому, является в ряде случаев не вполне благоприятное для реакции пространственное расположение молекул в тот момент, когда они сталкиваются; кроме того, сблизившиеся молекулы взаимодействуют не моментально — для перераспределения энергии требуется определенное время, и если оно больше, чем время контакта при столкновении, то молекулы разойдутся, не успев прореагировать Для учета факторов вводят так называемый «стерический» множитель, выражающий "вероятность того, что молекулы, имеющие энергию, равную или большую E, вступят в реакцию.

Следовательно, в общем виде можно написать:

$$k = Pk_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (63)$$

где P — стерический множитель.

Теория переходного состояния осветила вопрос о стерическом множителе е иной точки зрения, охарактеризовав его термодинамическую природу. Обратим внимание на то, что разность энергий активации прямой и обратной реакции равна (при P — const) изменению энтальпии (тепловому эффекту при P — const).

Написав для реакции типа:

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2AB$$

уравнения, выражающие константы скоростей прямой и обратной реакции, и разделив их друг на друга, получаем:

$$k_1 = P_1 z_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}; \qquad k_2 = P_2 z_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{P_1 z_1}{P_2 z_2} e^{-\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} = \frac{P_1 z_1}{P_1 z_2} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad (64)$$

где Z — число столкновений.

Второй множитель содержит в показателе степени только ΔH. Это значит, что либо константа равновесия не зависит от изменения энтропии (что может быть только при T = 0 или при условии, что реакция вообще протекает без изменения S), либо выражение P_1/P_2 должно содержать величину изменения энтропии. (z_1 и z_2 — числа столкновений, очень близкие друг к другу.)

Поэтому выражение для константы скорости надо писать так, чтобы в показателе степени была величина изменения изобарного потенциала, соответствующего переходу от исходных веществ к активному комплексу:

$$k = z \cdot e^{-\frac{\Delta Z^*}{RT}} \qquad (65)$$

так как

$\Delta Z = \Delta H + T\Delta S$

то, следовательно,

$$k = z \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad (66)$$

Величины, относящиеся к активному комплексу, отмечаем звездочкой.

Как видно, стерический множитель $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ имеет энтропийную природу — он содержит энтропию активации, т. е. показывает, как изменяется энтропия при переходе исходных веществ в активный комплекс.

Эти уравнения показывают, что скорость реакции определяется не теплотой активации, а изменением изобарного потенциала при переходе к активному комплексу.

Это уравнение дает зависимость константы скорости реакции от величины энергии активации и температуры.

Для определения энергии активации строят график зависимости логарифма константы скорости ln k от обратной температуры. При этом, если закон, выраженный уравнением Аррениуса, выполняется, получается прямая линия. Действительно,

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} = A - \frac{B}{T} \qquad (67)$$

в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ есть уравнение прямой (рис. 9)

Тангенс угла наклона прямой tg φ, очевидно, дает значение $\frac{E}{R}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $\ln k_0$.Разумеется, расчет можно произвести и аналитически. Для этого измеряют константу скорости при двух различных температурах T_1 и T_2 и суммируют выражение для ln k. Имеем:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1}$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \qquad (68)$$

Практически пользуются десятичными логарифмами, т.е. употребляют уравнение:

$$E = \frac{2{,}303 \cdot R \lg \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \qquad (69)$$

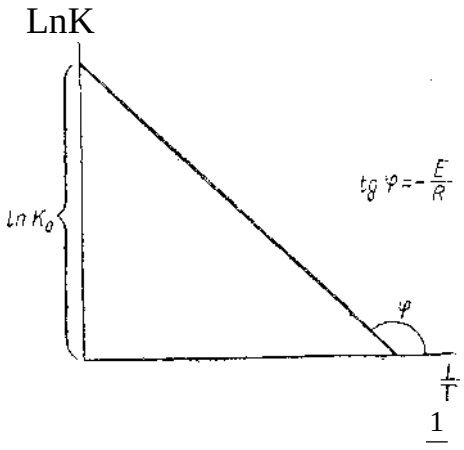


Рисунок 10 – зависимость lgk от $\frac{1}{T}$

4. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Элементы, имеющие постоянную степень окисления в большинстве соединений

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H^{+1}							
Li^{+1}	**Be^{+2}**	**B^{+3}**			**O^{-2}**	**F^{-}**	
Na^{+1}	**Mg^{+2}**	**Al^{+3}**					
K^{+1}	**Ca^{+2}** **Zn^{+2}**	**Sc^{+3}**					
Rb^{+1} **Ag^{+1}**	**Sr^{+2}** **Cd^{+2}**						
Cs^{+1}	**Ba^{+2}**						
Fr^{+1}	**Ra^{+2}**						

КИСЛОТЫ И АНИОНЫ

Формула кислоты	Название кислоты	Формула аниона	Название аниона
$H_3\overset{+3}{B}O_3$	ортоборная	BO_3^{3-}	ортоборат
$H\overset{+3}{B}O_2$	метаборная	BO_2^-	метаборат
$H_2\overset{+4}{C}O_3$	угольная	CO_3^{2-}	карбонат
$H_2\overset{+4}{C}O_3$	угольная	HCO_3^-	гидрокарбонат
$H_2\overset{+4}{Si}O_3$	метакремниевая	SiO_3^{2-}	метасиликат
$H_4\overset{+4}{Si}O_4$	ортокремниевая	SiO_4^{4-}	ортосиликат
$H\overset{+5}{N}O_3$	азотная	NO_3^-	нитрат
$H\overset{+3}{N}O_2$	азотистая	NO_2^-	нитрит
$H_3\overset{+5}{P}O_4$	ортофосфорная	PO_4^{3-}	ортофосфат
$H_3\overset{+5}{P}O_4$	ортофосфорная	HPO_4^{2-}	гидроортофосфат

$H_3\overset{+5}{P}O_4$	ортофосфорная	$H_2PO_4^-$	дигидроортофосфат
$H\overset{+5}{P}O_3$	метафосфорная	PO_3^-	метафосфат
$H_2\overset{+6}{S}O_4$	серная	SO_4^{2-}	сульфат
$H_2\overset{+6}{S}O_4$	серная	HSO_4^-	гидросульфат
$H_2\overset{+4}{S}O_3$	сернистая	SO_3^{2-}	сульфит
$H_2\overset{+4}{S}O_3$	сернистая	HSO_3^-	гидросульфит
HF	фтороводородная	F^-	фторид
HCl	хлороводородная	Cl^-	хлорид
HBr	бромоводородная	Br^-	бромид
HJ	иодоводородная	J^-	иодид
H_2S	сероводородная	S^{2-}	сульфид
H_2S	сероводородная	HS^-	гидросульфид

ОСНОВАНИЯ И КАТИОНЫ

Формула основания	Название основания	Формула катиона	Название катиона
$Be(OH)_2$	гидроксид бериллия	Be^{2+}	бериллий
$Be(OH)_2$	гидроксид бериллия	$BeOH^+$	гидроксобериллий
$Mg(OH)_2$	гидроксид магния	Mg^{2+}	магний
$Mg(OH)_2$	гидроксид магния	$MgOH^+$	гидроксомагний
$Fe(OH)_2$	гидроксид железа (II)	Fe^{2+}	железо (II)
$Fe(OH)_2$	гидроксид железа (II)	$FeOH^+$	гидроксожелезо (II)
$Fe(OH)_3$	гидроксид железа (III)	Fe^{3+}	железо (III)
$Fe(OH)_3$	гидроксид железа (III)	$Fe(OH)^{2+}$	гидроксожелезо (III)
$Fe(OH)_3$	гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_2^+$	дигидроксожелезо (III)
$Al(OH)_3$	гидроксид алюминия	Al^{3+}	алюминий
$Al(OH)_3$	гидроксид алюминия	$AlOH^+$	гидроксоалюминий
$Al(OH)_3$	гидроксид алюминия	$Al(OH)_2^+$	дигидроксоалюминий
$Zn(OH)_2$	гидроксид цинка	Zn^{2+}	цинк
$Zn(OH)_2$	гидроксид цинка	$ZnOH^+$	гидроксоцинк
$Cr(OH)_3$	гидроксид хрома (III)	Cr^{3+}	хром (III)
$Cr(OH)_3$	гидроксид хрома (III)	$CrOH^{2+}$	гидроксохром (III)
$Cr(OH)_3$	гидроксид хрома (III)	$Cr(OH)_2^+$	дигидроксохром (III)
$Ni(OH)_2$	гидроксид никеля (II)	Ni^{2+}	никель (II)
$Ni(OH)_2$	гидроксид никеля (II)	$NiOH^+$	гидроксоникель (II)
$Co(OH)_2$	гидроксид кобальта (II)	Co^{2+}	кобальт (II)
$Co(OH)_2$	гидроксид кобальта (II)	$CoOH^+$	гидроксокобальт (II)
$Cu(OH)_2$	гидроксид меди (II)	Cu^{2+}	медь (II)
$Cu(OH)_2$	гидроксид меди (II)	$CuOH^+$	гидроксомедь (II)

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25^{O}С КИСЛОТЫ

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K_1	K_2	K_3
Азотистая	HNO_2	$4\cdot10^{-4}$		
Борная (орто)	H_3BO_3	$5{,}8\cdot10^{-10}$	$5{,}8\cdot10^{-13}$	$1{,}6\cdot10^{-14}$
Иодноватая	HJO_3	$1{,}7\cdot10^{-1}$		
Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	$2{,}0\cdot10^{-10}$	$2{,}0\cdot10^{-12}$	$1{,}0\cdot10^{-14}$
Кремниевая (мета)	H_2SiO_3	$2{,}2\cdot10^{-10}$	$1{,}6\cdot10^{-12}$	
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-7}$	$3{,}9\cdot10^{-12}$
Мышьяковистая (орто)	H_3AsO_3	$6{,}0\cdot10^{-10}$	$1{,}7\cdot10^{-14}$	
Фтороводородная	HF	$6{,}8\cdot10^{-4}$		
Селенистая	H_2SeO_3	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$5{,}0\cdot10^{-8}$	
Сернистая	H_2SO_3	$1{,}6\cdot10^{-2}$	$6{,}3\cdot10^{-8}$	
Сероводородная	H_2S	$6{,}0\cdot10^{-8}$	$1{,}0\cdot10^{-14}$	
Цианистоводородная	HCN	$7{,}9\cdot10^{-10}$		
Угольная	H_2CO_3	$4{,}5\cdot10^{-7}$	$4{,}7\cdot10^{-11}$	
Уксусная	CH_3COOH	$1{,}8\cdot10^{-5}$		
Фосфористая	H_3PO_3	$1{,}6\cdot10^{-3}$	$6{,}3\cdot10^{-7}$	
Фосфорная (орто)	H_3PO_4	$7{,}5\cdot10^{-3}$	$6{,}3\cdot10^{-8}$	$5{,}0\cdot10^{-13}$
Хромовая	H_2CrO_4	$1{,}0\cdot10^{-1}$	$3{,}2\cdot10^{-7}$	
Селеноводородная	H_2Se	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-11}$	
Муравьиная	$HCOOH$	$1{,}8\cdot10^{-4}$		
Хлорноватистая	$HOCl$	$5{,}0\cdot10^{-8}$		
Бромноватистая	$HOBr$	$2{,}1\cdot10^{-9}$		

ОСНОВАНИЯ

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K_1	K_2	K_3
ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ	$Al(OH)_3$			$1{,}4\cdot10^{-9}$
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)	$Fe(OH)_2$		$1{,}3\cdot10^{-4}$	
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)	$Fe(OH)_3$		$1{,}8\cdot10^{-11}$	$1{,}4\cdot10^{-12}$
ГИДРОКСИД КАДМИЯ	$Cd(OH)_2$		$5{,}0\cdot10^{-3}$	
ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА	$Co(OH)_2$		$4{,}0\cdot10^{-5}$	
ГИДРОКСИД МАГНИЯ	$Mg(OH)_2$		$2{,}5\cdot10^{-3}$	
ГИДРОКСИД МАРГАНЦА	$Mn(OH)_2$		$5{,}0\cdot10^{-4}$	
ГИДРОКСИД МЕДИ (II)	$Cu(OH)_2$		$3{,}4\cdot10^{-7}$	
ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ	$Ni(OH)_2$		$2{,}5\cdot10^{-5}$	
ГИДРОКСИД ХРОМА (III)	$Cr(OH)_3$			$1{,}02\cdot10^{-10}$
ГИДРОКСИД ЦИНКА	$Zn(OH)_2$		$4{,}0\cdot10^{-5}$	
ГИДРОКСИД СВИНЦА	$Pb(OH)_2$	$9{,}6\cdot10^{-4}$	$3{,}0\cdot10^{-8}$	

ГИДРОКСИД АММОНИЯ	NH_4OH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$		

Коэффициент активности ионов f при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора, I	Заряд иона, z		
	± 1	± 2	± 3
0,01	0,92	0,60	0,37
0,02	0,90	0,53	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21
0,10	0,81	0,44	0,16
0,20	0,80	0,41	0,14
0,30	0,81	0,42	0,14

Ряд напряжений и нормальные (стандартные) электродные потенциалы металлов, В.

ЭЛЕКТРОД	**ПОТЕНЦИАЛ,** $\varphi^{o}_{Me^{n+}/Me}$
Li^+/ Li	-3,02
Rb^+/ Rb	-2,99
Cs^+/Cs	-2,92
K^+/ K	-2,92
Ba^{2+}/ Ba	-2,90
Sr^{2+}/ Sr	-2,89
Ca^{2+}/ Ca	-2,87
Na^+/ Na	-2,71
Mg^{2+}/ Mg	-2,34
Be^{2+}/Be	- 1,85
Al^{3+}/ Al	-1,67
Ti^{2+}/ Ti	-1,63
Mn^{2+}/ Mn	-1,18
Zn^{2+}/ Zn	-0,76
Cr^{3+}/ Cr	-0,74
Fe^{2+}/ Fe	-0,44
Cd^{2+}/ Cd	-0,40
Co^{2+}/ Co	-0,28
Ni^{2+}/ Ni	-0,26
Sn^{2+}/ Sn	-0,14
Pb^{2+}/ Pb	-0,13
$2H^+$/ H_2	**0,00**
Sb^{3+}/ Sb	+0,20
Bi^{3+}/ Bi	+0,21
Cu^{2+}/ Cu	+0,34
Ag^+/ Ag	+0,80
Hg^{2+}/ Hg	+0,86
Pd^{2+}/ Pd	+0,99
Pt^{2+}/ Pt	+1,20
Au^{3+}/ Au	+1,45

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРОЦЕССОВ

Электродный процесс.	φ^0,В
$F_2 + 2e = 2F^-$	2.87
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.36
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1.07
$I_2 + 2e = 2I^-$	0.54
$Fe^{+3} + e = Fe^{+2}$	0.77
$Co^{+3} + e = Co^{+2}$	1.81
$Sn^{+4} + 2e = Sn^{+2}$	0.15
$Pb^{+4} + 2e = Pb^{+2}$	1.69
$Cu^{+2} + 1e = Cu^{+1}$	0.15
$Hg_2^{+2} + 2e = 2Hg$	0.79

Стандартные энтальпии образования Δ_fH^0(298K), энтропии S^0(298K) и энергии Гиббса образования Δ_fG(298K) некоторых веществ, при 298К (25^{0}С).

Вещество	$\Delta_fH°$(298K) кДж/моль	S°(298K) Дж./(моль·К)	$\Delta_fG°$(298K) кДж/моль	Вещество	$\Delta_fH°$(298K) кДж/моль	S°(298K) Дж./(моль·К)	$\Delta_fG°$(298K) кДж/моль
Ag^+ (р)	105,6	72,8	77,1	KCl (к.)	– 435,9	82,6	– 408,0
Ag (к.)	0	42,7	0	$KClO_3$ (к.)	– 391,2	143,0	– 289,9
Ag_2O (к.)	–30,56	121,7	– 11,3	Mg (к.)	0	32,7	0
Al^{3+} (р.)	–524,7	-301	- 481,2	$MgCl_2$ (к.)	– 641,1	89,9	– 591,6
Al (к.)	0	28,35	0	$MgCO_3$ (к)	– 1113	65,7	-103
$AlCl_3$ (к.)	– 704,2	109	- 628	$Mg(NO_3)_2$ (к)	– 790	164	
$Al(OH)_3$	– 1313,64	76,0	– 1145,3	MgO (к.)	– 601,8	26,9	– 569,6
Al_2O_3 (к.)	– 1676,0	50,9	– 1582,0	Mn (к.)	0	32	
Al_2S_3 (к.)	– 722,72	96,14	– 492,5	$MnCl_2$ (к)	-481,2	118,2	-440,9
$Al_2(SO_4)_3$(к	– 3442,0	239	- 3091,9	MnO (к.)	–384,93	61,5	– 362,82
AlF_3 (к.)	– 1510,0	66,48	- 1432,0	MnO_2 (к.)	- 521,5	53,1	-466,7
Ba^{2+} (р)	– 538,4	13	- 560,7	Mo (к.)	0	28,6	0
Ba (к.)	0	9,6	0	MoO_3 (к.)	- 745,2	77,74	-668,1
BaO	– 558,6	70,3	- 528,4	N_2 (г.)	0	200	0
$Ba(NO_3)_2$(к	– 991	214	- 795	NO (г.)	90,3	210,6	86,6
C	0	5,74	0	NO_2 (г.)	33,5	240,2	51,5
C (алмаз)	1,828	2,36	2,833	N_2O (г.)	82,0	220,0	104,1
CH_4 (г.)	– 74,9	186,2	– 50,8	N_2O_3 (г.)	83,3	307,0	140,5
C_2H_2 (г.)	226,8	200,8	209,2	N_2O_4 (ж.)	19,06	209,3	98,4
C_2H_4 (г.)	52,28	219,4	68,1	N_2O_5 (к.)	42,7	178,2	114,1
C_2H_6 (г.)	– 84,7	229,5	– 32,9	NH_3 (г.)	– 46,2	192,6	– 16,7
CO (г.)	– 110,5	197,5	– 137,1	NH_4Cl (к.)	– 315,4	94,6	- 203,2
CO_2 (г.)	– 393,5	213,7	– 394,4	NH_4NO_3 (к.)	– 365,4	151,0	– 183,8
Ca^{2+} (р)	– 542,9	55,0	-553,0	Na (к.)	0	51,4	
Ca (к.)	0	41,6	0	NaCl (к.)	- 411,1	72,1	- 384
$CaCl_2$ (к)	– 796,0	114,0	-750	Na_2O (к.)	– 416	75,3	- 377,1
$Ca(OH)_2$	– 986,6	76,1	– 896,8	NaOH (к.)	– 426,6	64,2	– 376,2
$Ca_3(PO_4)_2$	–4096,4	240,9	–3845,6	Na_2SiF_6 (к.)	– 2849,7	214,6	–2551,5
$CaCO_3$ (к.)	– 1207,0	93,0	– 1127,7	Ni (к.)	0	29,9	0
CaF_2 (к.)	– 1214,6	68,9	– 1161,9	NiO (к.)	– 239,7	38,0	– 211,6
CaO (к.)	– 635,5	43,1	– 598,2	$Ni(OH)_2$ (к.)	-543,5	81,6	- 458,3
Cl^- (р)	– 167,5	56,1	- 131,17	O_2 (г.)	0	205,0	0
Cl_2 (г.)	0	222,9	0	P (к.)	0	41,09	0
Cl_2O (г.)	76,7	266,2	94,2	P_2O_3 (к.)	– 1128,6	173,5	–1045,4
Cl_2O_7 (ж.)	251,0	–	-	P_2O_5 (к.)	– 1547,0	199,0	– 1348,8
ClO_2 (г.)	105,0	257,0	122,3	Pb (к.)	-	64,9	-
Co (к.)	0	30,04	0	PbO (к.)	– 219,3	66,1	– 189,1
CoO (к.)	- 239,3	43,9	- 213,4	PbO_2 (к.)	– 276,6	74,9	– 218,3
Cr (к.)	0	23,6	0	$Pb(NO_3)_2$	– 451,7	218	– 256,8

Cr_2O_3 (к.)	– 1140,6	81,2	– 1059	PbS (к.)	– 101	91	- 98,8
$CrCl_3$ (к.)	– 570,3	124,7	– 500,7	S (к.)	0	31,9	0
Cu(к.)	0	33,2	0	SO_2 (г.)	– 296,9	248,1	– 300,2
CuO (к.)	– 162,0	42,6	– 129,9	SO_3 (г.)	– 395,8	256,7	– 370,2
$Cu(NO_3)_2$	– 305	192	- 117,2	SO_4^{2-} (р)	- 910,8	20	- 745
F^-(р)	– 329,1	- 13,8	- 276,48	Si (к.)	0	18,82	0
Fe (к.)	0	27,15	0	$SiCl_4$ (ж.)	– 687,8	239,7	–597,7
FeO (к.)	– 264,8	60,8	– 244,3	SiF_4 (г.)	– 1614	281,6	– 1572,5
Fe_2O_3 (к.)	– 822,2	87,4	– 740,3	SiH_4 (г.)	34,7	204,6	57,2
$Fe(OH)_3$	– 826,6	105	-699,6	SiO_2	– 910,9	41,8	– 856,7
$FeCl_2$ (к.)	– 342	118	– 302,3	Sn (к.)		51,55	
$Fe_2(SO_4)_3$	- 2584	282,8	-2253	$SnCl_4$ (ж)	- 528,9	300,5	- 457,7
H_2 (г.)	0	130,5	0	SnO (к.)	– 286,0	56,5	– 256,9
HBr (г.)	– 36,3	198,6	– 53,3	SnO_2 (к.)	– 580,8	52,3	– 519,3
HCl (г.)	– 92,3	186,8	– 95,2	Sr (к.)	0	53	
$HClO_4$ (ж)	– 34,5	188	84,31	SrO (к.)	– 590,4	54,4	- 559,8
HCN (ж.)	- 109,6	113,1	125,5	$Sr(NO_3)_2$ (к.)	- 975,9	195,5	- 778,2
HF (г.)	– 270,7	173,7	– 272,8	Ti (к.)	0	30,6	0
HI (г.)	26,6	206,5	1,8	$TiCl_4$ (ж.)	– 804,2	252,4	–737,4
HNO_3 (ж.)	– 174	156	- 80,8	TiO_2 (к.)	– 943,9	50,3	– 888,6
H_2O (г.)	– 241,84	188,74	– 228,8	V (к.)	0	29	
H_2O (ж.)	– 285,8	70,1	– 237,3	V_2O_5(к.)	-1552	131	-1421,2
H_2O (к.)	– 291,85	39,33		W (к.)	0	32,7	0
H_3PO_4 (р.)	– 1288,0	167,3	– 856,8	WO_3 (к.)	– 842,7	75,9	– 763,9
H_2S (г.)	– 21,0	205,7	– 33,3	Zn (к.)	0	41,6	0
H_2SO_4 (ж.)	– 814,3	156,9	– 689,6	ZnO (к.)	– 350,6	43,6	– 320,7
Hg (ж.)	0	76		$Zn(NO_3)_2$ (к.)	- 514,6	193,7	298,8
HgO (к.)	–90,9	70,3	- 58,4	ZnS (к.)	– 205,4	57,7	– 200,7
K_2O	– 363	94	– 322				

Энергетика химических процессов

Соль	Δt	Δ_pH^o(кДж/моль)	
K_2SO_4	0,8	+26,75	
KCl	2,48	+17,57	(18,81)
NH_4Cl	3,3-3,1	+15,19	(16,3)
NaCl	0,8-0,9	+5,07	(5,6)
KBr	0,95	+21,84	(20,33)
NH_4NO_3	3,6	+26,5	(26,75)
KNO_3	3,6-3,8	+35,9	(35,36)
$NaNO_3$	2,6	+20,94	
Na_2SO_3	0,9-1,1	-11,3	
Реакция нейтрализации		-53,2	(57,3)

К О Н С Т А Н Т Ы НЕСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Комплексный ион	$К_{нест}$	Комплексный ион	$К_{нест}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9{,}31 \cdot 10^{-8}$	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[Ag(CN_2)]^-$	$8 \cdot 10^{22}$	$[CuCe_4]^{2-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$
$[AgCl_2]^-$	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$	$[CuI_2]^-$	$1{,}75 \cdot 10^{-9}$
$[AgBr_2]$	$7{,}8 \cdot 10^{-8}$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$	$7{,}6 \cdot 10^{-17}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7{,}56 \cdot 10^{-8}$	$[Fe(CN_6)]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1{,}41 \cdot 10^{-19}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[CdCe_4]^{2-}$	$9{,}3 \cdot 10^{-3}$	$[HgBr_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[CdBr_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$[HgCr_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[CdI_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[HgI_4]^{2-}$	$1{,}48 \cdot 10^{-30}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$7{,}75 \cdot 10^{-6}$	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$5{,}9 \cdot 10^{-22}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$3{,}1 \cdot 10^{-33}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$
$[Co(CN)_3]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}14 \cdot 10^{-13}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-16}$

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$1{,}1\cdot 10^{-12}$	$CaCO_3$	$5{,}0\cdot 10^{-9}$	$Fe(OH)_2$	$1\cdot 10^{-15}$	$PbCl_2$	$2\cdot 10^{-5}$
AgCl	$1{,}8\cdot 10^{-10}$	CaC_2O_4	$2{,}0\cdot 10^{-9}$	$Fe(OH)_3$	$3{,}8\cdot 10^{-38}$	$PbCrO_4$	$1{,}8\cdot 10^{-14}$
Ag_2CrO_4	$4{,}1\cdot 10^{-12}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}1\cdot 10^{-25}$	FeS	$5\cdot 10^{-18}$	PbI_2	$9{,}8\cdot 10^{-9}$
AgI	$1{,}1\cdot 10^{-16}$	$CaSO_4$	$2{,}0\cdot 10^{-5}$	$Hg(OH)_2$	$1\cdot 10^{-16}$	PbS	$3{,}6\cdot 10^{-29}$
Ag_2S	$5{,}7\cdot 10^{-51}$	CaF_2	$3{,}4\cdot 10^{-11}$	HgS	$4{,}0\cdot 10^{-53}$	$PbSO_4$	$2{,}0\cdot 10^{-8}$
Ag_2SO_4	$2{,}0\cdot 10^{-5}$	$Cd(OH)_2$	$2{,}0\cdot 10^{-15}$	MgF_2	$6{,}41\cdot 10^{-9}$	$SrSO_4$	$3{,}2\cdot 10^{-7}$
$BaCO_3$	$8{,}1\cdot 10^{-9}$	CdS	$1{,}6\cdot 10^{-28}$	MnS	$3\cdot 10^{-15}$	$Zn(OH)_2$	$1{,}3\cdot 10^{-17}$
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot 10^{-10}$	$Cu(OH)_2$	$5\cdot 10^{-19}$	NiS	$2\cdot 10^{-28}$	ZnS	$1{,}7\cdot 10^{-24}$
$BaCrO_4$	$1{,}6\cdot 10^{-10}$	CuS	$4{,}0\cdot 10^{-38}$	$PbBr_2$	$9{,}2\cdot 10^{-6}$	$ZnCO_3$	$6\cdot 10^{-11}$

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ ПРИ 25^0С

	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Li^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Sn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	
OH^-		Р	Р	Р	-	Р	Р	М	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	OH^-
Cl^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Cl^-
F^-	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	М	-	Н	Н	Р	Р	Р	Р	М	М	М	F^-
Br^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Br^-
I^-	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	-	Н	Н	Р	М	Р	Р	Р	-	Р	Р	I^-
NO_3^{1-}	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р	Р	Р	Р	Р	NO_3^{1-}
S^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	S^{2-}
SO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	М	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	-	–	–	–	SO_3^{2-}
SO_4^{2-}	Р	Р	Р	Р	М	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	SO_4^{2-}
CO_3^{2-}	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Н	Н	М	Н	-	-	Н	Н	-	Н	Н	Н	–	-	–	CO_3^{2-}
SiO_3^{2-}	Н	–	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	-	-	-	Н	–	–	–	SiO_3^{2-}
PO_4^{3-}	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	PO_4^{3-}
CH_3COO^-	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	-	Р	Р	CH_3COO^-
	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Li^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Sn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	

(Р) – растворимые (М) – малорастворимые (Н) – практически нерастворимые (ПР<10^{-6}) (-) – не существуют или разлагаются водой

5. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А.Г. Физическая химия. Учеб. для хим.-технол. спец. Вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – 2-ое изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
2. Кузнецова, Т.В. Физическая химия / Учеб. для хим.-технол. спец. вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
3. Глазов, В.М. Основы физической химии. Учеб. Пособие для вузов / В.М. Глазов. – М.: Высш. шк., 1981. – 456 с.
4. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – 2-ое изд. перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 345 с.
6. Клындюк, А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. Пособие для студентов химико-технологических специальностей / А.И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.
7. Клындюк, А.И. Физическая химия: учеб. пособие для практических и лабораторных занятий по разделам «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы м приборы контроля качества продукции» / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2015. – 174 с.
8. Клындюк, А.И. Физическая химия: учеб. пособие для практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы м приборы контроля качества продукции» / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2015. – 125 с.
9. Дудчик, Г.П. Физическая химия. В 2 ч. Ч. 1 Основы химической термодинамики: тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей / Г.П. Дудчик . – Минск: БГТУ, 2013. – 276 с.
10. Дудчик, Г.П. Физическая химия: пособие для студентов специальностей по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54

01 03 «Физико-химические методы м приборы контроля качества продукции» / Г.П. Дудчик, А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2008. – 148 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая химия: Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов / И.Н. Гадиев [и др.]; под общ. ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
2. Жуховицкий, А.А. Краткий курс физической химии. Учеб. для вузов / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1979. – 368 с.
3. Менковский, М.А. Физическая и коллоидная химия. Учеб. для вузов / М.А. Менковский, Л.А. Шварцман. – М.: Химия, 1981, - 296 с.
4. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / А.А. Абрамзон [и др.]; под общ. ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.

6. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Белорусский национальный технический университет

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе
Белорусского национального
технического университета
_____ Ю.А. Николайчик
_____
Регистрационный № УД – _____/уч.

КОЛЛОИДНАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебная программа учреждения высшего образования

по учебной дисциплине для специальности

7-07-0732-01 «Строительство зданий и сооружений»
Профилизация «Производство строительных изделий и конструкций»

Минск 2024 г.

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта 7-07-0732-01-2023 и учебных планов специальности 7-07-0732-01 «Строительство зданий и сооружений» профилизации «Производство строительных изделий и конструкций» (рег. № СФ 67д-2/уч, утвержден 31.03.2023, рег. № СФ 67з-2/уч. утв. 03.04.2024)

СОСТАВИТЕЛЬ
А.А. Меженцев, доцент кафедры «Инженерная экология» Белорусского национального технического университета, кандидат технических наук, доцент

РЕЦЕНЗЕНТЫ:
Э.И. Батяновский, профессор кафедры «Строительные материалы и технология строительства», Белорусский национальный технический университет, доктор технических наук, профессор;
А.Ф. Минаковский, доцент кафедры «Технология неорганических веществ и общей химической технологии» учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», кандидат технических наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой «Инженерная экология» Белорусского национального технического университета (протокол № _10_ от _2.05_ 2024 г.)

Заведующий кафедрой_____ А.А.Цыганова

Методической комиссией строительного факультета Белорусского национального технического университета
(протокол №_9_ от _27.05__2024 г.)

Председатель методической
Комиссии _____ С.Н. Ковшар

Научной библиотекой БНТУ _____ Т.И. Бирюкова

Научно-методическим советом Белорусского национального технического университета (протокол № ____ секции № 1 от _____ 2024_ г.)

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа по учебной дисциплине «Коллоидная и физическая химия» предназначена для специальности 7-07-0732-01 «Строительство зданий и сооружений» профилизации «Производство строительных изделий и конструкций».

Целью изучения учебной дисциплины является:

- рассмотрение общих закономерностей и законов превращения веществ и протекания химических реакций;
- ознакомление со свойствами наиболее важных веществ, применяемых в промышленности;
- развитие химического мышления у студентов;
- формирование фундамента химико-технологических знаний на основе изучения достижений отечественной и зарубежной науки;
- подготовка студентов к углубленному восприятию специальных дисциплин.

Основными задачами преподавания учебной дисциплины являются:

- овладение основными понятиями, закономерностями и законами химической науки;
- формирование ряда фундаментальных навыков теоретического и практического плана.

Учебная дисциплина базируется на знаниях, полученных при изучении таких дисциплин как «Химия», «Физика».

Знания и умения, полученные студентами при изучении данной дисциплины необходимы для освоения последующих специальных дисциплин, таких как «Строительное материаловедение», «Вяжущие материалы», «Строительные конструкции», «Технология стеновых, отделочных и изоляционных материалов».

В результате изучения учебной дисциплины «Коллоидная и физическая химия» студент должен:

знать:

- основные понятия процессов адсорбции;
- основные понятия и закономерности формирования и устойчивости дисперсных и коллоидных систем;
- основные законы коллоидной и физической химии практическое приложение;
- перспективы их использования;

уметь:

- использовать основные понятия и законы коллоидной и физической химии для обоснования процессов гидратации и твердения вяжущих веществ;
- применять закономерности явлений адсорбции и химических реакций для целенаправленного регулирования свойств пластичных вяжуще-водных систем и затвердевших вяжущих;

- использовать закономерности формирования коллоидных систем коагуляционных структур для регулирования структурообразования вяжущих веществ.

иметь навык:

- применения информации о возможностях химических процессов в регулировании физико-механических вяжущих систем.

Освоение данной учебной дисциплины обеспечивает формирование следующих компетенций:

БПК-1. Применять знания естественно-научных учебных дисциплин для решения прикладных инженерно-строительных задач.

Согласно учебным планам на изучение учебной дисциплины отведено:

- для очной (дневной) формы получения высшего образования всего 120 часов, из них аудиторных – 68 часов;

- для заочной формы получения высшего образования всего 120 часов, из них аудиторных – 14 часов;

Распределение аудиторных часов по курсам, семестрам и видам занятий приведено ниже.

Таблица 1

Очная (дневная) форма получения высшего образования						
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации	Форма промежуточной аттестации
2	4	34	34	-	Лабораторная работа	экзамен

Таблица 2

Заочная форма получения высшего образования						
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Форма текущей аттестации	Форма промежуточной аттестации
3	6	8	6	-	Лабораторная работа	экзамен

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

Раздел I. ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ

Тема 1.1. Основные понятия и законы физической и коллоидной химии.

Определение «Коллоидной и физической химии», ее объекта предмета, метода. Связь ее с другими естественно - научными и профессиональными дисциплинами. Функции и структура химического знания. Необходимость знаний «Коллоидной и физической химии» для профессиональной деятельности специалиста. Коллоидная и физическая химия как отрасль научного знания и как учебная дисциплина.

Роль дисциплины в формировании и развитии социально-профессиональных компетенций выпускников вуза.

Раздел II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Тема 2.1. Химическая термодинамика

Основные понятия термодинамики. Термодинамические системы и термодинамические параметры. Работа, внутренняя энергия, теплота. Функции состояния. Первый закон термодинамики.

Расчет работы газовых процессов. Обратимый процесс. Энтальпия. Теплоемкость. Адиабатный процесс. Максимальная работа.

Термохимия. Зависимость теплового эффекта от температуры. Термохимические расчеты.

Самопроизвольные процессы. Формулировки второго закона термодинамики. Цикл Карно. Энтропия. Статистическое обоснование второго закона термодинамики. Расчет энтропии. Зависимость энтропии от параметров состояния.

Термодинамические функции: энергия Гиббса (G) и энергия Гельмгольца (A). Связь функций G и A с работой. Объединенные уравнения I и II законов термодинамики. Зависимость функций G и A от параметров состояния. Уравнение Гиббса-Гельмгольца.

Тема 2.2. Химическое равновесие и кинетика

Условия равновесия. Изотерма химической реакции Вант-Гоффа. Химическое равновесие гетерогенных реакций.

Расчет состава равновесной газовой смеси. Зависимость константы равновесия от температуры. Изобара химической реакции Вант-Гоффа. Зависимость выхода реакции от давления и температуры. Расчет химического равновесия по таблицам стандартных термодинамических величин.

Основные определения. Скорость химической реакции. Главный постулат формальной кинетики. Константа скорости, порядок и молекулярность реакции. Реакции: обратимые, параллельные, последовательные. Стадийное протекание реакций и лимитирующая стадия. Зависимость константы скорости от температуры. Правило Вант - Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Теория активных соударений бимолекулярных реакций.

Кинетика гетерогенных процессов. Общие определения. Внешняя и внутренняя массопередача. Законы Фика.

Топохимические реакции. Кинетика кристаллизации.

Применение законов термодинамики и кинетики для процессов получения, гидратации и дегидратации вяжущих материалов.

Тема 2.3. Фазовые равновесия

Основные определения. Фазовые превращения. Условия равновесия в многофазной системе. Правило фаз Гиббса.

Основы термического анализа. Кривые охлаждения. Анализ простых фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Правило рычага. Определение состава и количества равновесных фаз. Эвтектические и перетектические превращения. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем с простой эвтектикой, с образованием химических соединений, плавящихся конгруэнтно и инконгруэнтно, с ограниченной и неограниченной растворимостью в твердом состоянии (на примерах силикатных и алюмосиликатных систем). Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. Связь фазовых диаграмм с термодинамическими функциями. Основы термодинамического расчета фазовых диаграмм.

Применение термического анализа для изучения влияния режимов обжига и охлаждения на свойства огнеупорных и теплоизоляционных материалов.

Раздел III. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Тема 3.1. Дисперсные системы

Дисперсные системы. Основные понятия, классификация. Влияние дисперсности на термодинамические свойства систем. Поляризация дисперсных систем. Коллоидные системы. Способы их получения. Структура и свойства коллоидных систем. Моно- и полидисперсные системы. Строение коллоидной частицы. Агрегативная и седиментационная устойчивость.

Электрокинетические свойства. Коагуляция коллоидов. Пептизация и Седиментация. Седиментационные явления при приготовлении строительных смесей, их закономерности и влияние на качество формирующейся структуры бетонов. Гели, их структура и свойства, коагуляционные структуры. Тиксогрония и синерезис. Вязкость структурированных систем. Понятие об эффективной и пластической вязкостях, предельном напряжении сдвига, скорости сдвиговой деформации строительных смесей. Кристаллизационно-конденсационные структуры. Основы современной теории структурообразования. Роль дисперсных структур в процессах получения и переработки строительных смесей. Эмульсии, суспензии, пены: их получение, стабилизация, разрушение, Твердая пена, пенопласты и поропласты.

Тема 3.2. Поверхностные явления

Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Адгезия и когезия. Смачивание. Влияние ПАВ на смачивание. Механические, физико-химические и

химические способы улучшения свойств поверхности каменного материала: смачивание ПАВами в жидкой среде, обработка ПАВами при измельчении и дроблении, обработка пеной с ПАВ. Гидрофилизация и гидрофобилизация поверхности. Гидрофобилизация и активация минерального порошка для приготовления строительных смесей. Капилярные явления. Влияние дисперсности на термодинамические свойства систем: внутреннее давление тел, их рановесные формы, реакционную способность, температуру фазового перехода Адсорбция. Адсорбция газов и паров. Адсорбция на границе жидкость-газ, уравнение Гиббса. Теории адсорбции Генри, Лангмюра, БЭТ. Полимолекулярная адсорбция. Адсобция на границе жидкость-твердое тело. Молекулярная адсорбция из растворов. Строение и свойства адсорбированных слоев молекул. Правило Траубе. Уравнение Ребиндера. Адсорбционное понижение прочности. Адсорбция из растворов электролитов. Электрический заряд на границе двух фаз. ДЭС. Электрокинетический потенциал.Правило Фаянса - Паннета.

Физико-химические процессы, протекающие при схватывании и твердении вяжущих материалов. Управление структурно-механическими свойствами вяжущих материалов и цементного геля.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
Очная (дневная) форма получения высшего образования

Номер раздела, темы	Название раздела, темы, занятия	Количество аудиторных часов			Количество часов СР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия		
1	2	3	4	5	6	7
	4 семестр					
1.	Введение в дисциплину					
1.1	Основные понятия и законы физической и коллоидной химии.	2		2		
2.	Физическая химия					
2.1	Химическая термодинамика	6			8	
	Лабораторное занятие №1. Определение энтальпии образования твердого раствора.			4		Защита лаб.раб
2.2	Химическое равновесие и кинетика	6			9	
	Лабораторное занятие №2.Изучение кинетики гетерогенных реакций.			4		Защита лаб.раб
2.3	Фазовые равновесия	6			9	
	Лабораторное занятие №3. Взаимная растворимость ограниченного смешивающихся жидкостей			4		Защита лаб.раб
	Лабораторное занятие №4. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы			4		Защита лаб.раб
3.	Коллоидная химия					
3.1	Дисперсные системы	6			13	
	Лабораторное занятие №5. Определение размеров частиц дисперсных систем турбодиметрическим методом			4		Защита лаб.раб
	Лабораторное занятие №6. Определение ККМ коллоидных ПАВ сталагмометрическим методом			4		Защита лаб.раб

1	2	3	4	5	6	7
3.2	Поверхностные явления	8			13	
	Лабораторное занятие № 7.Определение поверхностного натяжения и величины адсорбции на границе жидкость-газ			4		Защита лаб.раб
	Лабораторное занятие № 8. Адсорбция на твердых адсорбентах			4		Защита лаб.раб
	Итого за семестр	**34**		**34**	**52**	Экзамен
	Всего аудиторных часов	**68**				

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
заочная форма получения высшего образования[1]

Номер раздела, темы	Название раздела, темы, занятия	Количество аудиторных часов			Количество часов самостоятельной работы по теме	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия		
1	2	3	4	5	6	7
	6 семестр					
2.	Физическая химия					
2.1	Химическая термодинамика	2			4	
	Лабораторное занятие №1. Определение энтальпии образования твердого раствора.			2		Защита лаб.раб
	Лабораторное занятие №2.Изучение кинетики гетерогенных реакций.			2		Защита лаб.раб
2.3	Фазовые равновесия	4			4	
3.	Коллоидная химия	2				
3.1	Дисперсные системы				4	
	Лабораторное занятие № 5. Определение размеров частиц дисперсных систем турбодиметрическим методом			2		Защита лаб.раб
	Итого за семестр	**8**		**6**	**12**	
	Всего аудиторных часов	**14**				

[1] – темы учебного материала, не указанные в учебно-методической карте, отводятся для самостоятельного изучения студентам

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Список литературы

Основная литература

11. Стромберг, А.Г. Физическая химия. Учеб. для хим.-технол. спец. Вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко; под ред. А.Г. Стромберга. – 2-ое изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
12. Кузнецова, Т.В. Физическая химия / Учеб. для хим.-технол. спец. вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высш. шк., 1989. – 384 с.
13. Глазов, В.М. Основы физической химии. Учеб. Пособие для вузов / В.М. Глазов. – М.: Высш. шк., 1981. – 456 с.
14. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – 2-ое изд. перераб. и доп. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Учеб. для вузов / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 345 с.
16. Клындюк, А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. Пособие для студентов химико-технологических специальностей / А.И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.
17. Клындюк, А.И. Физическая химия: учеб. пособие для практических и лабораторных занятий по разделам «Основы химической термодинамики», «Химическое равновесие», «Фазовое равновесие» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-54 01 03 «Физико-химические методы м приборы контроля качества продукции» / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2015. – 174 с.
18. Клындюк, А.И. Физическая химия: учеб. пособие для практических и лабораторных занятий по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-химические методы м приборы контроля качества продукции» / А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2015. – 125 с.
19. Дудчик, Г.П. Физическая химия. В 2 ч. Ч. 1 Основы химической термодинамики: тексты лекций для студентов химико-технологических специальностей / Г.П. Дудчик . – Минск: БГТУ, 2013. – 276 с.
20. Дудчик, Г.П. Физическая химия: пособие для студентов специальностей по разделу «Химическая кинетика» для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств», 1-48 02 01 «Биотехнология», 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств», 1-54 01 03 «Физико-

химические методы м приборы контроля качества продукции» / Г.П. Дудчик, А.И. Клындюк, Е.А. Чижова. – Минск: БГТУ, 2008. – 148 с.
21. Меженцев А.А. Лабораторный практикум. Коллоидная и физическая химия для специальности 1-70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций / Меженцев А.А.Зык Н.В. Цыганова А.А., Хрипович А.А., Солиев М.И., Арисланов А.С. – Минск: Электронный учебно-методический комплекс. Регистрационное свидетельство № 1142336240 от 24.10.2023.

Дополнительная литература

1. Физическая химия: Учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов / И.Н. Гадиев [и др.]; под общ. ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 687 с.
2. Жуховицкий, А.А. Краткий курс физической химии. Учеб. для вузов / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. – М.: Металлургия, 1979. – 368 с.
3. Менковский, М.А. Физическая и коллоидная химия. Учеб. для вузов / М.А. Менковский, Л.А. Шварцман. – М.: Химия, 1981, - 296 с.
4. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник / А.А. Абрамзон [и др.]; под общ. ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.

Средства диагностики результатов учебной деятельности

Оценка уровня знаний студента производится по десятибалльной шкале в соответствии с критериями, утвержденными Министерством образования Республики Беларусь. Для оценки достижений студента рекомендуется использовать следующий диагностический инструментарий:

- защита выполненных на лабораторных занятиях работ;
- собеседование при проведении индивидуальных и групповых консультаций;
- выступление студента на конференции по подготовленному реферату;
- сдача экзамена по дисциплине.

Тематика рефератов

1. Взаимодействие глинистых минералов со щелочами при нагревании.
2. Процессы, протекающие при твердении цемента.
3. Карбонатно-цементные вяжущие.
4. Пути интенсификации процессов твердения известково-силикатных материалов.
5. Проблемы производства высокопрочных бетонов.
6. Силикатный кирпич неавтоклавного твердения.
7. Ячеистый бетон неавтоклавного твердения.
8. Механоактивация вяжущих материалов.
9. Добавка наноматериалов в бетон.
10. Фибробетоны повышенной прочности.
11. Роль микро- и нанокремнезема в бетоне.
12. Пути повышения водостойкости гипсовых материалов.

13. Геополимерные вяжущие материалы.
14. Способы получения наноструктуированного SiO_2 кремнезема.
15. Оптимизация гранулометрического состава зернистого сырья.
16. Влияние нанодобавок на свойства строительных материалов.
17. Структура и свойства наномодифицированного цемента.
18. Ячеистый бетон холодного твердения на основе жидкостекольной композиции.
19. Нанотехнологии при получении строительных материалов

Лабораторные работы выполняются двумя студентами согласно графика, составленного преподавателем на вводном занятии.

Перечень контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы студентов

Физическая химия

1. Химическая термодинамика. Основные понятия. I закон.
2. Энтальпия.
3. Простейшие процессы.
4. Теплоемкость.
5. Термохимия. Закон Гесса. Следствия.
6. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Киргофа.
7. II закон термодинамики.
8. Цикл Карно. Энтропия.
9. Расчет изменения энтропии в различных процессах.
10. Термодинамические потенциалы.
11. Условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.
12. Химический потенциал.
13. Химическое равновесие. Константа $К_р$, $К_С$
14. Изотерма химической реакции.
15. Влияние внешних условий на химическое равновесие.
16. Фазовое равновесие.
17. Химическое равновесие в гетерогенных системах.
18. Химическая кинетика. Основные понятия.
19. Реакции 1, 2, 3 порядка.
20. Обратимые реакции 1-го порядка.
21. Параллельные реакции.
22. Последовательные реакции.
23. Гетерогенные химические реакции. Основные понятия. Диффузия.
24. I и II законы Фика.
25. Зависимость скорости диффузионного процесса при переносе вещества через фазы.
26. Зависимость скорости гетерогенного процесса от скорости диффузии и скорости химической реакции.
27. Влияние температуры на скорость химической реакции. Энергия активации.
28. Топохимические реакции.

Коллоидная химия

1. Дисперсные системы. Основные понятия и классификация.
2. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Процессы когезии и адгезии.
3. Смачивание. Влияние ПАВ на смачивание. Гидрофиллизация и гидрофобизация поверхности.
4. Капиллярные явления.
5. Влияния дисперсности на термодинамические свойства систем.
6. Адсорбция газов и паров на границе раздела жидкость-газ. Уравнение Гиббса.
7. Уравнение Генри.
8. Уравнение Лангмюра.
9. Уравнение БЭТ.
10. Адсорбция на границе раздела твердое вещество – жидкость. Молекулярная адсорбция из растворов. Строение и свойства адсорбированных слоев молекул.
11. Правило Траубе. Уравнение Ребиндера. Адсорбированное понижение прочности.
12. Адсорбция из растворов электролитов. Электрический заряд на границе двух фаз. ДЭС.
13. Электрокинетический потенциал. Поляризация дисперсных систем. Правило Фаянса-Паннета.
14. Коллоидные системы. Моно- и полидисперсные системы. Строение коллоидной частицы.
15. Способы получения коллоидных систем. Агрегативная и седиментационная устойчивость.
16. Коагуляция коллоидов. Пептизация и седиментация.
17. Гели, их структура и свойства.
18. Коагуляционные и кристаллизационно-конденсационные структуры.
19. Тиксотропия и сенерезис.
20. Эмульсии, суспензии, пены. Их получение, стабилизация и разрушение.
21. Твердая пена. Пенопласты и поропласты.

Методические рекомендации по организации и выполнению самостоятельной работы студентов

При изучении дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- решение индивидуальных задач;
- подготовка рефератов по индивидуальным темам, в том числе с использованием патентных материалов.
- составление тематической подборки литературных источников, интернет-источников;
- проработка тем (вопросов), вынесенных на самостоятельное изучение.