

Министерство образования Республики Беларусь  
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

Кафедра «Инженерная экология»

Меженцев А.А., Зык Н.В., Цыганова А.А.,  
Хрипович А.А., Солиев М.И., Арисланов А.С.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ  
«КОЛЛОИДНАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»  
ДЛЯ СТУДЕНТОВ СПЕЦИАЛЬНОСТИ  
1-70 01 01 «ПРОИЗВОДСТВО СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ И  
КОНСТРУКЦИЙ»**

Электронный учебно-методический комплекс

**Минск  
БНТУ  
2023**

Учебно-методический комплекс лабораторный практикум «Коллоидная и физическая химия» для студентов специальности 1-70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций» содержит подробное описание процесса выполнения лабораторных работ, содержание основных вопросов по лабораторному практикуму, справочные таблицы, структуру билетов рубежного контроля.

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, 2023

© Меженцев А.А., Зык Н.В., Цыганова А.А.,  
Хрипович А.А., Солиев М.И.,  
Арисланов А.С.

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ</b> .....	5
<b>2. I БЛОК (ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)</b> .....	6
2.1. Химическая термодинамика .....	6
2.1.1. Определение энтальпии образования твердых растворов .....	6
2.2. Химическое равновесие и кинетика .....	13
2.2.1. Скорость химических реакций. ....	13
2.3. Фазовые равновесия.....	20
2.3.1. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы.....	20
2.3.2. Взаимная растворимость ограниченно-смешивающихся жидкостей .....	31
<b>3. II БЛОК (КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ)</b> .....	39
3.1. Дисперсные системы.....	39
3.1.1. Оптические свойства и оптические методы исследования дисперсных систем. ....	39
3.1.2. Образование и свойства лиофильных дисперсных систем. Исследование мицеллообразования в растворах ПАВ.....	48
3.1.3. Получение гидрозоля гидроксида железа (III) и его коагуляция растворами электролитов .....	55
3.2. Поверхностные явления .....	62
3.2.1. Исследование адсорбционного равновесия на поверхности раздела жидкость-газ .....	62
3.2.2. Адсорбция на твердых адсорбентах.....	77
<b>4. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ</b> .....	82
<b>5. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА</b> .....	91
<b>6. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ</b> .....	93

## **ВВЕДЕНИЕ**

Лабораторный практикум 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.

## 2.1 БЛОК (ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

### 2.1. Химическая термодинамика

#### 2.1.1. Определение энтальпии образования твердых растворов

##### Теоретическая часть.

Бромид калия KBr и хлорид калия KCl вещества с однотипными кристаллическими решетками и близкими свойствам, обычно неограниченно растворимы друг в друге как в жидком так и в твердом состоянии. Величина и знак теплового эффекта при образовании твердого раствора из компонентов позволяет судить о характере их взаимодействия в твердом растворе. Если образование твердого раствора сопровождается выделением теплоты, то раствор обладает отрицательным отклонением от идеальности. Если же теплота поглощается, то твердый раствор обладает положительным отклонением от идеальности.

Энтальпию образования твердого раствора из компонентов  $\Delta H^\circ$  (тв. р-ра) непосредственно в калориметрах обычного типа определить невозможно, так как скорость процесса образования твердого раствора чрезвычайно мала. Однако энтальпию образования твердого раствора можно определить косвенным путем. Для этого необходимо определить теплоту растворения твердого раствора и механической смеси того же состава и по закону Гесса рассчитать теплоту образования твердого раствора.

Так как для определения энтальпии образования твердого раствора KCl·KBr

$\Delta_f H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$  необходимо экспериментально определить энтальпию растворения твердого раствора KCl·KBr  $\Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$  и энтальпию растворения механической смеси KCl + KBr того же молярного состава  $\Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} + \text{KBr})$ . На основании закона Гесса (рис.1) можно записать  $\Delta_f H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr}) + \Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr}) = \Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} + \text{KBr})$  (1)

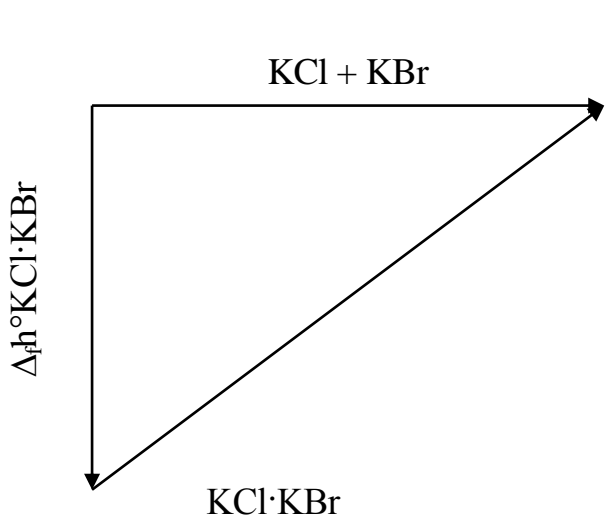


Рис. 1

Откуда, зная  $\Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$  и  $\Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} + \text{KBr})$  можно рассчитать  $\Delta_f H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$

$$\Delta_f H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr}) = \Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} + \text{KBr}) - \Delta_{\text{рас}} H^\circ(\text{KCl} \cdot \text{KBr}) \quad (2)$$

Растворение веществ в воде является сложным физико-химическим процессом, состоящим из двух стадий. 1-ая стадия - гидратация молекул или ионов кристаллической решетки - самопроизвольный процесс, сопровождающийся выделением теплоты.

Энтальпия гидратации отрицательная  $\Delta_{\text{гидр}} H^\circ(B) < 0$ .

2 - стадия разрушения кристаллической решетки является эндотермическим процессом. Энтальпия разрушения кристаллической решетки положительна  $\Delta_{\text{кр}} H^\circ(B) > 0$ . Энтальпия растворения вещества  $\Delta_{\text{раств}} H^\circ(B)$  равна алгебраической сумме энтальпии гидратации и энтальпии разрушения кристаллической решетки 
$$\Delta_{\text{раств}} H^\circ(B) = \Delta_{\text{гидр}} H^\circ(B) + \Delta_{\text{кр}} H^\circ(B) \quad (3)$$

В зависимости от количественного соотношения энтальпий гидратации и разрушения кристаллической решетки энтальпия растворения может быть как положительной, так и отрицательной. Для ионных солей (KCl, NaCl, KBr и т.д.) энтальпия растворения всегда положительна (эндотермический процесс), вследствие большой затраты энергии на разрушение кристаллической решетки. Различают интегральную и дифференциальную энтальпию растворения. Интегральная молярная энтальпия растворения — это тепловой эффект процесса растворения 1 моль данного вещества в определенном объеме растворителя с образованием раствора концентрации, выраженной в кДж/моль. Интегральные энтальпии растворения солей приведены в таблице. Дифференциальная молярная энтальпия растворения - это тепловой эффект растворения 1 моль данного вещества в бесконечно большом объеме растворителя. Экспериментально калориметрическим методом можно определить лишь интегральную энтальпию растворения веществ. Дифференциальную энтальпию можно рассчитать по величинам интегральных энтальпий растворения. Таким образом, определение энтальпии образования твердого раствора сводится к экспериментальному определению интегральных энтальпий растворения твердого раствора и механической смеси компонентов одинакового молярного состава с последующим расчетом энтальпии образования твердого раствора по уравнению 2.

### Методика проведения калориметрических измерений и обработка результатов.

Определение интегральных энтальпий веществ производится на основании калориметрических измерений изменения температуры при растворении -  $\Delta t$ .

Калориметр состоит из внутреннего термостатированного стакана, мешалки и термометра Бекмана. Во внутренний стакан калориметра заливают определенный объем воды включают мешалку и снимают показания термометра в течение определенного промежутка времени. Не выключая мешалку, вносят во внутренний стакан калориметра навеску растворяемого вещества и продолжают снимать показания термометра в течение определенной промежутка времени. По полученным данным строят график зависимости температуры системы от продолжительности опыта. Вид кривой зависимости температуры системы от продолжительности опыта при растворении ионных кристаллов представлен на рис.2.

Весь эксперимент можно разбить на 3 периода: предварительный - от начала проведения эксперимента до времени внесения соли  $t_1$ , главный - время растворения соли  $t_2$  и заключительный - от времени установления минимальной

температуры до окончания опыта  $t_3$ . Для нахождения изменения температуры  $\Delta t$  время главного периода делят на две равные части, проводят вертикаль и продолжают прямые предварительного и заключительного периода до пересечения с вертикалью, получая при этом температуру начала растворения  $t_1$

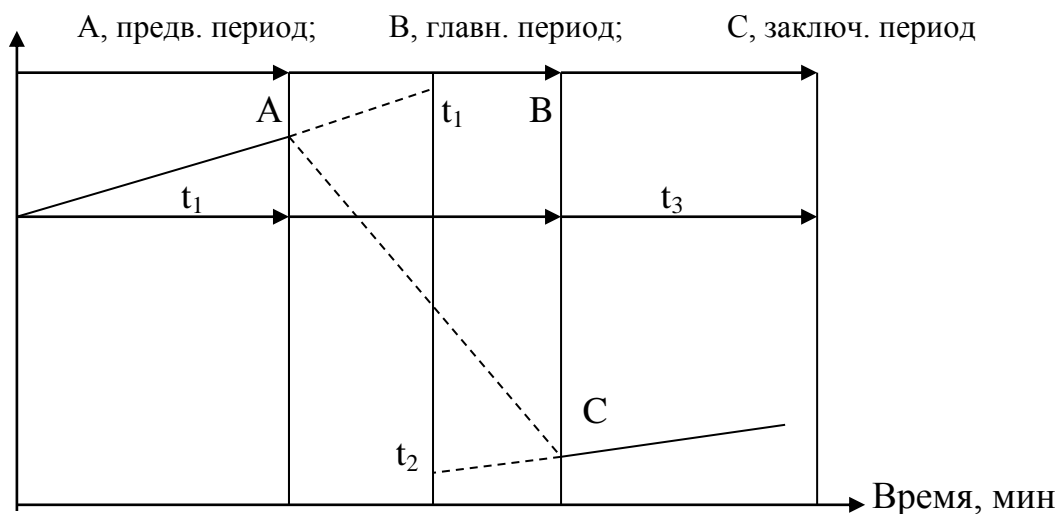


Рис. 2

и температуру конца растворения  $t_2$ . Изменение температуры в процессе растворения соли  $\Delta$  рассчитывают как  $\Delta t = t_2 - t_1$ . Интегральную молярную температуру растворения индивидуального вещества. В  $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ(B)$  рассчитывают по формуле

$$\Delta H_{\text{раств}}^\circ(B_{\text{соли}}) = K \Delta t M_B / m_B \text{ (кДж/моль)} \quad (5)$$

где  $\Delta$  - изменение температуры системы при растворении вещества массой,  $m_B$ ;

$M_B$  — молярная масса вещества;

$K$  - константа калориметра кДж/К;

Интегральная молярная теплота растворения смеси веществ А и В

$\Delta_{\text{раств.}}H^\circ(A + B)$  или твердого раствора веществ А и В

$\Delta_{\text{раств.}}H^\circ(A.B)$  рассчитывается по формуле

$$\Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{смеси}) = K \Delta t / m_{\text{см}} \sum n_i$$

где  $\Delta t$  - изменение температуры системы при растворении смеси веществ (твердого раствора) А и В, массой  $m_{\text{см}}$ ;

$\sum n_i$  - сумма моль веществ А и В в смеси (твердом растворе). Если смесь веществ (твердый раствор) А и В имеет молярное соотношение  $A_a.B_b$ , то

$$\sum n_i = a/M_a + b/M_b \quad (7)$$

где  $a$  - число моль вещества А на  $b$  моль вещества В в смеси;

$M_a$  и  $M_b$  - молярные массы веществ А и В соответственно.

Константа калориметра  $K$  - это теплоемкость калориметрической системы, которая представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания калориметра на 1 градус.

Константа калориметра может быть определена экспериментальным путем измерения изменения температуры калориметрической системы при растворении навески  $m_B$  вещества В с известной интегральной молярной



энтальпией растворения  $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{В})$ . Расчет константы калориметра производится по формуле

$$K = \Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{В}) \cdot m_{\text{В}} / \Delta t M_{\text{В}} \text{ (кДж/к)} \quad (8)$$

Обычно, в качестве эталонного вещества используется хлорид калия КСl.

### Экспериментальная часть

#### Опыт 1. Определение константы калориметра.

1.1. Взвесить на технохимических весах навеску хлорида калия КСl массой 3г.

1.2. Во внутренний стакан калориметра через воронку залить 250 мл. воды, включить мешалку и снимать показания термометра в течение 2,5 мин. через каждые 0,5 мин.

1.3. Не выключая мешалки, через воронку с широким горлышком всыпать в воду навеску хлорида калия и продолжать снимать показания термометра в течении 2,5 мин. через каждые 0,5 мин.

1.4. Выключить мешалку, вылить раствор из внутреннего стакана с помощью резиновой груши.

1.5. Результаты измерений занести в таблицу 1.

Таблица 1.

Изменение температуры при растворении КСl.

Продолжительность опыта, мин	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Температура, °С											

1.6. По данным таблицы 1 построить график зависимости температуры системы от времени растворения (рис.2) и определить изменение температуры при растворении КСl -  $\Delta t_{\text{КСl}}$ .

1.7. По формуле (8) рассчитать константу калориметра К. Интегральную энтальпию растворения КСl  $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ(\text{КСl})$  взять +17,54кДж/моль.

#### Опыт 2. Определение энтальпии растворения твердого раствора КСl·КВr

2.1. Взвесить на технохимических весах навеску твердого раствора КСl·КВr массой 3г.

2.2. Провести опыт по растворению твердого раствора КСl·КВr согласно пунктам 1.2-1.4.

2.3. Результаты измерений занести в таблицу 2.

Таблица 2.

Изменение температуры при растворении  $KCl \cdot KBr$ .

Продолжительность, мин	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Температура, °С											

2.4. По данным таблицы 2 построить график зависимости температуры системы от времени растворения (рис.2) и определить изменение температуры при растворении твердого раствора  $KCl \cdot KBr$  -  $\Delta t_{KCl \cdot KBr}$ .

2.5 По формуле (6) рассчитать интегральную молярную энтальпию растворения твердого раствора  $\Delta_{раств}H^\circ(KCl \cdot KBr)$ . При расчете  $\sum n_i$  (формула 7) учесть, что в твердом растворе  $KCl \cdot KBr$  молярное соотношение  $KCl:KBr = a:b = 1:1$ .

Опыт 3. Определение энтальпии растворения механической смеси  $KCl + KBr$ .

3.1. Рассчитать массу навески  $KCl$  и  $KBr$ , необходимые для приготовления 3г. механической смеси  $KCl + KBr$  с молярным соотношением компонентов 1:1, решив систему уравнений:

$$\begin{aligned} m_{KCl}/M_{KCl} : m_{KBr}/M_{KBr} &= 1 \\ m_{KCl} + m_{KBr} &= m_{см} \end{aligned}$$

3.2. Взвесить на теххимических весах рассчитанные навески  $KCl$  и  $KBr$  и перемешать их.

3.3. Провести опыт по растворению механической смеси  $KCl + KBr$ , согласно пунктам 1.2-1.4.

3.4. Результаты измерений занести в таблицу 3.

Таблица 3.

Изменение температуры при растворении механической смеси  $KCl + KBr$ .

Продолжительность, мин	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Температура, °С											

3.5. По данным таблицы 3 построить график зависимости температуры системы от времени растворения (рис.2) и определить изменение температуры при растворении механической смеси  $KCl + KBr$  -  $\Delta t_{см}$ .

3.6. По формуле (6) рассчитать интегральную молярную энтальпию растворения механической смеси  $\Delta_{раств}H^\circ(KCl + KBr)$  при расчете  $\sum n_i$  (формула 7) учесть, что в механической смеси  $KCl + KBr$  молярное соотношение  $KCl:KBr = a:b = 1:1$ .

## Расчет энтальпии образования твердого раствора $\text{KCl} \cdot \text{KBr}$ $\Delta_f H^0(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$

На основании экспериментально определенных энтальпий растворения твердого раствора  $\Delta_{\text{раств}} H^0(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$  и механической смеси  $\Delta_{\text{раств}} H^0(\text{KCl} + \text{KBr})$  по уравнению (2) рассчитать энтальпию образования твердого раствора  $\Delta_f H^0(\text{KCl} \cdot \text{KBr})$  и сделать выводы о положительном или отрицательном отклонении от идеальности твердого раствора.

### **Контрольные вопросы**

1. Напишите и объясните выражение первого закона термодинамики.
2. В чем отличие энтальпии образования химических соединений от тепловых эффектов реакций? Для какой реакции теплота образования совпадает с тепловым эффектом?
  - а)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$        $\Delta H^0_{298(\text{a})} = -393,5$  кДж.
  - б)  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$        $\Delta H^0_{298(\text{б})} = -283,0$  кДж.
3. Закон Гесса и следствия из него.
4. Каков физический смысл теплоемкости? Является ли теплоемкость аддитивной величиной? Зависимость теплоемкости от температуры.
5. Какие физико-химические процессы протекают при растворении вещества в воде? В чем отличие дифференциальной и интегральной теплоты растворения?
6. Используя закон Гесса, выведите формулу определения энтальпии образования твердых растворов, исходя из теплоты растворения механических смесей и твердых растворов.
7. Каков физический смысл константы калориметра? Как определяется константа калориметра?
8. Графический метод определения изменения температуры системы  $\Delta t$  при растворении вещества.
9. Перечислите последовательность операций при определении энтальпии растворения соли.
10. Температурная зависимость молярной теплоемкости гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) выражается уравнением:  $C_p = (24,72 + 16,04 \cdot 10^{-3}T - 4,23 \cdot 10^{-5}T^2) \cdot 4,19$ . Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг. гематита от 10 до 1538 $^{\circ}\text{C}$ .

Ответ:
11. Температурная зависимость теплоты образования сульфида ртути выражается уравнением:  
 $\Delta_f H = -10393 - 4,627T + 15,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 18,49 \cdot 10^{-6}T^3$   
Выведите уравнения зависимости  $\Delta C_p = f(T)$  для этой реакции.
12. Рассчитайте тепловой эффект реакции при 25 $^{\circ}\text{C}$ .  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$   
Стандартные энтальпии образования веществ равны:  
 $\Delta_f H^0(298\text{K } \text{Fe}_2\text{O}_3) = -821$  кДж/моль.       $\Delta_f H^0(298\text{K } \text{CO}) = -110,5$  кДж/моль.  
 $\Delta_f H^0(298\text{K } \text{CO}_2) = -393,5$  кДж/моль.      Ответ:  $\Delta H^0 = -27,7$  кДж.

13. Рассчитать массу KCl и необходимую для получения 5г. смеси с молярным соотношением KCl:KBr = 1:1.

Ответ:  $m_{\text{KCl}} = 1.9\text{г.}$   
 $m_{\text{KBr}} = 3.1\text{г.}$

## Билеты

### Вариант 1

1. Напишите и объясните выражение первого закона термодинамики.
2. Каков физический смысл константы калориметра? Как определяется константа калориметра?
3. Молярная теплота растворения KCl равна  $-17550$  Дж/моль. Определите постоянную калориметра, если при растворении 5 г этой соли понижение температуры в калориметре составило  $0,9^{\circ}\text{C}$ .

### Вариант 2

1. В чем отличие энтальпии образования химических соединений от тепловых эффектов реакций? Для какой реакции, теплота образования совпадает с тепловым эффектом?
2. Графический метод определения изменения температуры системы при растворении вещества.
3. Температурная зависимость молярной теплоемкости гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) выражается уравнением:  $C_p = (24,72 + 16,04 \cdot 10^{-3}T - 4,23 \cdot 10^{-3}T^2) \cdot 4 \cdot 19$ . Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг гематита от  $10$  до  $1538^{\circ}\text{C}$ .

### Вариант 3

1. Закон Гесса и следствие из него.
2. Перечислите последовательность операций при определении энтальпии растворения соли.
3. Температурная зависимость теплоты образования сульфида ртути выражается уравнением:  $\Delta H = -10393 - 4,627T + 15,9 \cdot 10^{-3}T^2 - 18,49 \cdot 10^{-6}T^3$ . Выведите уравнение зависимости  $C_p = f(T)$  для этой реакции.

### Вариант 4

1. Какой физический смысл теплоемкости? Является ли теплоемкость аддитивной величиной? Зависимость теплоемкости от температуры.
2. Графический метод определения изменения температуры системы при растворении вещества.
3. Рассчитать массу KCl и KBr для получения 5 г смеси с молярным соотношением KCl:KBr = 1:1.

### Вариант 5

1. Используя закон Гесса, выведите формулу определения энтальпии образования твердых растворов, исходя из теплоты растворения механических смесей и твердых растворов.

2. Перечислите последовательность операций при определении энтальпии растворения соли.
3. Удельная теплота растворения твердого раствора KCl и KBr равна 240 Дж/г. Определить молярную теплоту растворения твердого раствора.

## 2.2. Химическое равновесие и кинетика

### 2.2.1. Скорость химических реакций

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства. В зависимости от типа химической реакции (гомогенная или гетерогенная) меняется характер реакционного пространства. **Гомогенной реакцией** называется реакция, протекающая в однородной среде (в одной фазе). **Гетерогенные реакции** протекают на границе раздела фаз, например твердой и жидкой, твердой и газообразной.

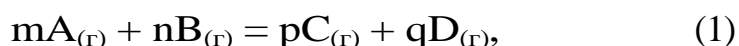
Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, заполненный реагентами. Так как отношение количества вещества к единице объема называется концентрацией ( $c$ ), то скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции во времени. Единицы измерения скорости гомогенной реакции – моль/л·с.

Реакционным пространством гетерогенной реакции является площадь поверхности разделов фаз. Поэтому скорость гетерогенной реакции выражается в – моль/см<sup>2</sup>·с.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализатора. Для реакций с участием твердых веществ, скорость реакции зависит также и от степени измельчения, а для газов - от давления.

Скорость реакции, протекающей при постоянной температуре в гомогенной среде, согласно закону действия масс прямопропорционально произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Так, для гомогенной реакции, идущей в одну стадию и записанной в общем виде как



закон действия масс имеет следующее выражение:

$$V = kc_A^m \cdot c_B^n, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

где  $V$ - скорость гомогенной химической реакции;

$k$  - константа скорости;

$c_A$  и  $c_B$  – молярные концентрации реагирующих веществ  $A$  и  $B$ ;

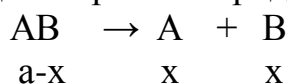
$m, n$ - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

При гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции, поэтому их не включают в уравнение закона действующих масс.

Скорость химической реакции определяется путем изменения концентраций веществ, участвующих в лимитирующей стадии процесса (если реакция протекает в несколько стадий).

Скорость реакции является первой производной от концентрации по времени, а ее связь с концентрациями реагирующих веществ будет зависеть от порядка реакции.

Выражение для скорости реакции первого порядка



запишется в следующем виде:  $V = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x)$  (2)

где  $k_1$  - константа скорости реакции первого порядка при данной температуре;  
 $a$  - начальная концентрация вещества АВ;  
 $(a-x)$  - концентрация вещества АВ, через время  $\tau$ .

После интегрирования получаем

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}, \text{ или } k_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}, \text{ с}^{-1} \quad (3)$$

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые  $10^\circ\text{C}$  скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \text{ или } \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad (4)$$

где  $V_{T_1}$  - скорость реакции при начальной температуре ( $T_1$ );

$V_{T_2}$  - скорость реакции при конечной температуре ( $T_2$ );

$\gamma$  - температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на  $10^\circ\text{C}$ .

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации и от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{\text{акт.}}}{RT}} \quad (5)$$

где  $k$  - константа скорости реакции;

$A$  - предэкспоненциальный множитель или фактор частоты;

$e$  - основание натурального логарифма;

$E_{\text{акт.}}$  - энергия активации - избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для перехода в активное состояние, чтобы их соударения были эффективными, кДж/моль;

$R$  - газовая постоянная, равная  $8,314$  Дж/моль  $\cdot$  К;

$T$  - абсолютная температура, К.

Уравнение Аррениуса для температур  $T_1$  и  $T_2$  может быть записано после преобразований в форме удобной для вычислений энергии активации:

$$E_{\text{акт.}} = 2,3R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \quad (6)$$

Константа скорости гетерогенной реакции определяется количеством жидкого или газообразного вещества (в молях), прореагировавшего на единице поверхности твердой фазы в единицу времени при концентрации жидкого или газообразного вещества, равной 1 моль/л.

Величина константы скорости гетерогенной реакции определяется по уравнению

$$k = \frac{n}{\tau c f}, \quad (7)$$

где  $n$  – количество газообразного или жидкого вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в процессе реакции за время опыта, моль;

$\tau$  – продолжительность опыта, мин;

$c$  – средняя концентрация жидкого или газообразного вещества, моль/л;

$f$  – общая поверхность твердой фазы,  $\text{см}^2$ .

### Кинетика гетерогенной реакции

**Цель работы:** Определить значения константы скорости энергии активации и температурного коэффициента гетерогенной реакции. Работу выполняют два студента.

**Ход работы:** Исследования проводятся при комнатной температуре и температуре выше комнатной на  $20^\circ\text{C}$ . Собрать прибор (см. рис. 2). В реакционную пробирку (1) налить  $25 \text{ см}^3$  2 М раствора соляной кислоты. Проверить прибор на герметичность. Записать начальное показание уровня воды в бюретке (2) при соответствующем положении уравнительного сосуда (3). Поверхность цинковой пластинки предварительно измерить. Закрывать пробирку пробкой (5), прижав нить так, чтобы пластинка (6) погрузилась в раствор, не касаясь дна. Реакционную пробирку поместить в пустой стакан (4) (комнатная температура).

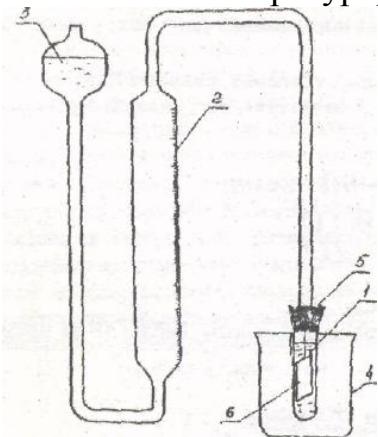


Рис. 1 Схема прибора для определения константы скорости гетерогенной реакции

Реакционную пробирку поместить в пустой стакан (комнатная температура) или в стакан с горячей водой и замерить количество выделившегося водорода через 10 минут. Замеры проводить при совмещении воды в бюретке и уравнительной колбе.

**Экспериментальные данные:**

$f$  - общая поверхность цинковой пластинки,  $\text{см}^2$ ;

$V_{\text{H}_2}$  - объем водорода, выделившегося при условиях опыта,  $\text{см}^3$ ;

$p$  - атмосферное давление (по барометру), мм рт. ст.;

$T$  - температура опыта (по термометру), К;

$p_{\text{H}_2\text{O}}$  - давление насыщенного водяного пара при температуре опыта, мм. рт. ст.;

$\tau$  – продолжительность опыта, мин;

Полученный объем водорода  $V_{H_2}$  пересчитать на нормальные условия по объединенному уравнению газового состояния

$$V_{0(H_2)} = \frac{V_{H_2} \cdot T_0 (p - p_{H_2O})}{T \cdot p_0} \quad (12)$$

где  $V_0$  - объем выделившегося водорода при нормальных условиях,  $см^3$ ;

$P_0$  - атмосферное давление при нормальных условиях, равное

760 мм.рт.ст.;

$T_0$  - температура при нормальных условиях, равная 273 К.

Рассчитать количество кислоты (в молях), вступившей в реакцию за время опыта:



$$n_{HCl} = 2 \cdot \frac{V_{0(H_2)}}{22400}$$

Определить концентрацию соляной кислоты (моль/л) за время опыта

$$c = \frac{c_{HCl(исх)} + c_{HCl(кон)}}{2} \quad (14)$$

где  $c_{HCl(исх)}$ ,  $c_{HCl(кон)}$  - исходная и конечная концентрации HCl, моль.

$$c_{HCl(исх)} = \frac{25 \cdot 2}{1000} = 0,05 \text{ моль / л} \quad (15)$$

$$c_{HCl(кон)} = c_{HCl(исх)} - n_{HCl}$$

Используя полученные данные, рассчитать константу скорости гетерогенной реакции (13) по уравнению (7).

$$k = \frac{n}{\tau c f}, \frac{\text{л}}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}}$$

Провести аналогично опыт при повышенной температуре ( $t_{ком} = +20^\circ C$ ).

По значениям константы скорости реакции при комнатной температуре ( $T_1$ ) и температуре выше комнатной на  $20^\circ C$  ( $T_2$ ), рассчитать значения энергии активации (10) и температурного коэффициента (11).

По полученным значениям константы скорости при комнатной температуре ( $T_1$ ) и температуре на  $20^\circ C$  выше комнатной ( $T_2$ ), используя уравнение

$$E = 2,3R \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (10)$$

рассчитать значение энергии активации процесса разложения  $H_2O_2$ .

Получив значения  $k_1$  и  $k_2$ , рассчитать температурный коэффициент скорости  $\gamma$  по уравнению

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (11)$$



## Контрольные вопросы

1. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) возрастанием числа столкновений; г) ростом числа активных молекул?

2. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) изменение объема реакционного сосуда; г) введение в систему катализатора; д) изменение концентрации реагирующих веществ?

3. Какое влияние оказывает перемешивание на скорость протекания гетерогенной химической реакции: а) во всех случаях увеличивает скорость реакции; б) в некоторых случаях увеличивает скорость реакции; в) не влияет на скорость реакции?

4. Увеличение скорости реакции с повышением температуры, вызывается главным образом: а) увеличением средней кинетической энергии молекул; б) возрастанием числа активных молекул; в) ростом числа столкновений?

5. При  $20^{\circ}\text{C}$  константа скорости некоторой реакции равна  $10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ , а при  $50^{\circ}\text{C}$  —  $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Чему равен температурный коэффициент скорости реакции; а) 2; б) 3; в) 4?

6. Скорость каких реакций увеличивается с ростом температуры: а) любых; б) протекающих с выделением энергии; в) протекающих с поглощением энергии?

7. Если константа скорости одной реакции ( $k'$ ) больше константы скорости второй реакции ( $k''$ ), то какое соотношение между энергиями активации этих реакций правильно: а)  $E'_a > E''_a$  б)  $E'_a < E''_a$ ; в) нельзя определить?

8. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению значения константы равновесия химических реакций: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) замена катализатора; г) изменение концентраций реагирующих веществ?

9. Для некоторой реакции  $\Delta G^{\circ} < 0$ . Какие из приведенных утверждений правильны: а) константа равновесия реакции больше единицы; б) константа равновесия реакции меньше единицы; в) в равновесной смеси преобладают исходные вещества; г) в равновесной смеси преобладают продукты реакции?

10. Для некоторой самопроизвольно протекающей реакции  $\Delta S^{\circ} < 0$ . Как будет изменяться константа равновесия с повышением температуры: а) увеличиваться; б) уменьшаться; в) по данным задачи нельзя определить?

11. С ростом температуры значение константы равновесия реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$  возрастает. Каков знак  $\Delta H_{298}^{\circ}$  этой реакции: а)  $\Delta H^{\circ} > 0$ ; б)  $\Delta H^{\circ} < 0$ ; в) по данным задачи нельзя определить?

12. Для некоторой реакции  $\Delta G^{\circ} > 0$ . Какие из приведенных утверждений правильны: а)  $K > 1$ ; б)  $K < 1$ ; в) в равновесной смеси преобладают продукты реакции; г) в равновесной смеси преобладают исходные вещества?

13. Константа равновесия некоторой реакции при 293К равна  $5 \cdot 10^{-3}$ ; а при 1000 К составляет  $2 \cdot 10^{-6}$ . Каков знак  $\Delta H^\circ$  этой реакции: а)  $\Delta H^\circ > 0$ ; б)  $\Delta H^\circ < 0$ ?
14. Скорость химической реакции.
15. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Порядок реакции.
16. Скорость реакции в гетерогенных системах.
17. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации. Катализ.
18. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах.
19. Принцип Ле-Шателье.

## Билеты

### Вариант 1

1. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора: а) уменьшением энергии активации; б) увеличением средней кинетической энергии молекул; в) возрастанием числа столкновений; г) ростом числа активных молекул?
2. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции: а) изменение давления; б) изменение температуры; в) изменение объема реакционного сосуда; г) введение в систему катализатора; д) изменение концентрации реагирующих веществ?
3. Какое влияние оказывает перемешивание на скорость протекания гетерогенной химической реакции: а) во всех случаях увеличивает скорость реакции; б) в некоторых случаях увеличивает скорость реакции; в) не влияет на скорость реакции?

### Вариант 2

1. Увеличение скорости реакции с повышением температуры, вызывается главным образом: а) увеличением средней кинетической энергии молекул; б) возрастанием числа активных молекул; в) ростом числа столкновений?
2. При 20°C константа скорости некоторой реакции равна  $10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ , а при 50°C —  $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Чему равен температурный коэффициент скорости реакции; а) 2; б) 3; в) 4?
3. Скорость каких реакций увеличивается с ростом температуры: а) любых; б) протекающих с выделением энергии; в) протекающих с поглощением энергии?

### Вариант 3

1. Если константа скорости одной реакции ( $k'$ ) больше константы скорости второй реакции ( $k''$ ), то какое соотношение между энергиями активации этих реакций правильно: а)  $E'_a > E''_a$  б)  $E'_a < E''_a$ ; в) нельзя определить?
2. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению значения константы равновесия химических реакций: а) изменение давления;

б) изменение температуры; в) замена катализатора; г) изменение концентраций реагирующих веществ?

3. Для некоторой реакции  $\Delta G^\circ < 0$ . Какие из приведенных утверждений правильны: а) константа равновесия реакции больше единицы; б) константа равновесия реакции меньше единицы; в) в равновесной смеси преобладают продукты реакции?

#### Вариант 4

1. Для некоторой самопроизвольно протекающей реакции  $\Delta S^\circ < 0$ . Как будет изменяться константа равновесия с повышением температуры: а) увеличиваться; б) уменьшаться; в) по данным задачи нельзя определить?

2. С ростом температуры значение константы равновесия реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(г)}$  возрастает. Каков знак  $\Delta H_{298}^\circ$  этой реакции: а)  $\Delta H^\circ > 0$ ; б)  $\Delta H^\circ < 0$ ; в) по данным задачи нельзя определить?

3. Для некоторой реакции  $\Delta G^\circ > 0$ . Какие из приведенных утверждений правильны: а)  $K > 1$ ; б)  $K < 1$ ; в) в равновесной смеси преобладают продукты реакции; г) в равновесной смеси преобладают исходные вещества?

#### Вариант 5

1. Константа равновесия некоторой реакции при 293К равна  $5 \cdot 10^{-3}$ ; а при 1000 К составляет  $2 \cdot 10^{-6}$ . Каков знак  $\Delta H^\circ$  этой реакции: а)  $\Delta H^\circ > 0$ ; б)  $\Delta H^\circ < 0$ ?

2. Скорость химической реакции.

3. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Порядок реакции.

#### Вариант 6

1. Скорость реакции в гетерогенных системах.

2. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации. Катализ.

3. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах.

#### Вариант 7

1. Принцип Ле-Шателье.

2. При 20°C константа скорости некоторой реакции равна  $10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ , а при 50°C —  $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Чему равен температурный коэффициент скорости реакции; а) 2; б) 3; в) 4?

3. Для некоторой реакции  $\Delta G^\circ < 0$ . Какие из приведенных утверждений правильны: а) константа равновесия реакции больше единицы; б) константа равновесия реакции меньше единицы; в) в равновесной смеси преобладают продукты реакции?

## 2.3. Фазовые равновесия

### 2.3.1. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

#### Теоретическая часть

Раздел физической химии "Фазовые равновесия" изучает равновесия гетерогенных систем. Важнейшими понятиями для данной раздела являются фаза, число составляющих веществ, компонент, число степеней свободы.

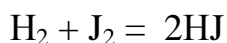
Фаза - это однородная часть неоднородной системы, обладающая во всех, своих точках химическими и термодинамическими свойствами и отделена от других частей поверхностью раздела. Например, если в сосуде находится насыщенный раствор хлоридного натрия, то, при наличии на дне сосуда кристаллов соли и пара над раствором, данная система будет трехфазная; она имеет одну жидкую, одну кристаллическую и одну парообразную фазу.

Системы, состоящие более чем из одной фазы, называются гетерогенными.

Число составляющих веществ - число веществ, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Например, в водном растворе хлоридного натрия составляющими веществами являются NaCl и H<sub>2</sub>O. Ионы Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> реально существующие в растворе не могут быть причислены к числу составляющих веществ, так как ни один из этих ионов не может быть извлечен из системы.

Компонентами - называются независимые составляющие вещества системы.

Число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы. Если между составляющими, веществами невозможны химические реакции, то число компонентов совпадает с числом-составляющих веществ. Если в системе возможны реакции, то число компонентов меньше числа составляющих веществ на число возможных реакций. Например, в системе H<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, HJ возможно протекание реакции:



При равновесии концентрации составляющих веществ подчиняются уравнению

$$\frac{[\text{HJ}]}{[\text{H}_2] \cdot [\text{J}_2]} = K$$

Поэтому для определения состава системы достаточно знать концентрации двух веществ. То есть эту систему можно, рассматривать как двухкомпонентную.

Число степеней свободы - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно менять без изменения числа и природы фаз, находящихся в равновесии. К этим параметрам относятся температура, давление и концентрация веществ в системе.

В гетерогенных системах возможны переходы вещества от одной фазы в другую (агрегатные- и полиморфные превращения, растворение твердых веществ, образование химических соединений и т.д.).

Практически важным является определение условий, при которых данные фазы системы могут существовать в равновесии. Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, определяются правилом Фаз Гиббса:

$$\Phi + C = K + 2$$

где  $\Phi$  – число фаз,  $C$  - число степеней свободы,  $K$  - число компонент в данной равновесной системе. При этом 2 учитывает внешние интенсивные параметры, оказывающие влияние на состояние системы. В нашем случае это давление и температура. Если состояние системы кроме этих факторов зависит еще, например, от напряженности, электрического поля, то уравнение Гиббса примет вид:

$$\Phi + C = K + 3$$

То есть, в общем случае, цифра в уравнении Гиббса показывает число внешних факторов от которых зависит состояние системы.

Для описания состояния гетерогенных равновесных систем термодинамике, наряду с аналитическим методом, широко используется графический метод или диаграммы состояния.

Диаграмма состояния - это, графическое изображение зависимостей, между термодинамическими параметрами состояния гетерогенной системы.

Каждая точка на диаграмме состояния, называется фигуративной точкой, определяет численное значение параметров, характеризующих данное состояние системы. Наиболее часто употребляются диаграммы, в координатах состав - температура-давление.

Диаграмма состояния системы дает ее полное термодинамическое описание и поэтому является основным методом изучения гетерогенных систем. Наибольший теоретический и практический интерес представляют диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

В уравнения состояния двухкомпонентных систем входят четыре переменные: температура, давление и количества обоих компонентов. И мы должны строить диаграмму состояния в четырехмерном пространстве, что невозможно. Если количества обоих компонентов связать функциональной зависимостью, т.е. выразить их с помощью концентраций, выраженной в мольных или весовых процентах, то получим уравнение с тремя переменными ( $P, T, C$ ). Тогда мы можем построить объемную, трехмерную диаграмму состояния. Однако не всегда

строить такую диаграмму. Если процессы изучаются при постоянном давлении, например, процессы кристаллизации, то диаграммы состояния строят в координатах температура-состав, т.е. на плоскости. В этом случае ( $p = const$ ), число внешних переменных в уравнении Гиббса уменьшится на единицу и оно примет вид:

$$\Phi + C = K + 1$$

Диаграммы в координатах температура кристаллизации-состав являются частым, но распространенным случаем диаграмм состояния двухкомпонентных систем. Эти диаграммы часто называют диаграммами плавкости. По ним можно судить о числе равновесных фаз, их составе, температурах существования и т.д.

Диаграммы состояния различных систем строят на основании опытных данных. Наиболее распространенным методом построения диаграмм является метод термического анализа, основанный на наблюдении скорости охлаждения расплавленных чистых веществ и расплавов различного состава.

На рис 1 представлена диаграмма плавкости системы Cd-Bi. Диаграммы такого типа называют, диаграммами о простой эвтектикой. Ее особенность в том, что при кристаллизации двухкомпонентного расплава выделяются чистые кристаллы каждого из компонентов.

На оси абсцисс отложен состав системы в весовых процентах, а на ординат - температура.

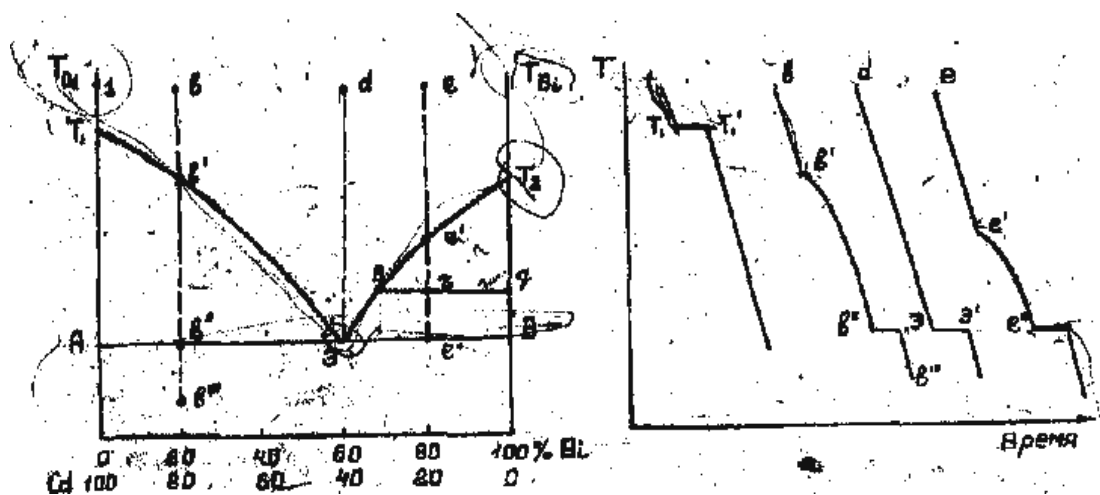


Рис. 1. Диаграмма состояния и кривые охлаждения

Точки  $T_1$  и  $T_2$  соответствуют температурам кристаллизации (плавления) чистых компонентов: кадмия и висмута. Линия  $T_1ЭТ_2$  называется линией ликвидуса. Выше этой линии существует только жидкая фаза. Линия  $АЭВ$  называется линией солидуса, она соответствует температурам окончания кристаллизации твердых фаз. Области  $T_1ЭА$  и  $T_2ЭВ$  - гетерогенные области существования двух равновесных фаз: кристаллов одного из компонентов и расплава.

Рассмотрим кривые охлаждения чистых компонентов и их сплавов I.

1. Кристаллизация чистого компонента (кадмий, тчк.1). Нагреем кадмий выше температуры его плавления и будем следить за изменением температуры во времени при его равномерном охлаждении. Участок кривой до тчк.  $T_1$  соответствует охлаждению жидкой фазы. Число, степеней оводобы на этом участке

$$C_1 = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1$$

поэтому температура может меняться произвольно. Состав в данном случае не изменяется (чистое вещество). В тчк.  $T_1$  начинается кристаллизация, т.е. система становится двухфазной и число степеней свободы равно 0:

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Это означает, что ни один параметр системы не может изменяться без нарушения равновесия системы. Поэтому пока в системе существуют две фазы: кристаллы и расплав, температура будет оставаться постоянной за счет того, что при кристаллизации выделяется теплота, которая компенсирует охлаждение системы в целом. На кривой охлаждения постоянству температуры соответствует горизонтальный участок. После завершения кристаллизации, система вновь становится однофазной и происходит ее равномерное охлаждение (участок  $T_1'$   $T_1''$ ).

2. Кристаллизация кадмия из расплава, содержащего другой компонент (тчк. В), соответствует составу 80% Cd и 20% Bi). Участок в ВВ' характеризует охлаждение однофазного жидкого расплава двухкомпонентной системы. При температуре соответствующей, тчк. В, начинается кристаллизация кадмия. Число степеней свободы равно 1:  $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$  т.е. произвольно можно менять один параметр либо температуру, либо состав. Каждому составу расплава соответствует определенная температура начала кристаллизации. Это означает, что кристаллизация кадмия протекает при непрерывном изменении состава жидкой фазы (содержание Cd в расплаве уменьшается, а Bi - увеличивается). Поэтому на кривой охлаждения мы имеем не площадку, а дугу (участок В''В'''), отражающую постепенное выделение теплоты кристаллизации при образовании возрастающего количества твердой фазы в системе.

В точке В'' расплав становится насыщенным относительно другого компонента (в данном случае Bi). Начинается одновременная кристаллизация Cd и Bi/

В этой точке в системе существует три равновесных фазы: кристаллы кадмия, кристаллы и расплав: число степеней свободы равно 0:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

Это означает, что ни состав жидкой фазы, ни температура не будут изменяться и на кривой охлаждения мы будем иметь площадку. После затвердевания всего расплава, мы опять наблюдаем равномерное охлаждение кристаллических фаз (число степеней свободы = 1). Следует отметить, что для всех точек, лежащих на линии солидуса (АЭВ), состав жидкой фазы одинаков и соответствует составу точки Э. Точка Э, образованная пересечением кривых кристаллизации компонентов, называется эвтектической. Жидкая фаза, состав которой соответствует тчк. Э, называется жидкой эвтектикой, а закристаллизованная - твердой эвтектикой.

3. Кристаллизация эвтектической смеси (тчк. d). При охлаждении расплава, соответствующего эвтектическому составу (на рис. I 40% Cd 60%Bi), до температуры тчк. Э, происходит равномерное охлаждение жидкой фазы (участок dЭ). В тчк. Э начинает кристаллизоваться твердая эвтектика (кр. Cd + кр. Bi). В равновесии находятся три фазы: число степеней свободы равно 0.

Поэтому на кривой охлаждения, мы будем наблюдать площадку (участок ЭЭ'). После затвердения жидкой эвтектики происходит дальнейшее равномерное охлаждение твердой эвтектики.

Твердая эвтектика представляет, собой механическую смесь мелких кристаллов обоих компонентов и поэтому отличается наиболее механическими свойствами. Сплав эвтектического состава имеет самую низкую температуру плавления из всех возможных сплавов данной пары веществ.

Аналогичное рассуждение можно провести для кристаллизации висмута и его сплавов, содержащих кадмий.

Как видно из диаграммы, при охлаждении сплавов вначале выделяются кристаллы одного из веществ, находящегося в избытке по сравнению с его содержанием в эвтектической точке. Затем, когда состав расплава достигает эвтектического, происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов при постоянной температуре.

Рассмотренная диаграмма позволяет решить вопрос, в каком состоянии находится система, образованная данной парой веществ, при различных температурах. Так., например, смесь, содержащая 20% Cd и 80% Bi при температуре тчк. 1) представляет собой равновесную гетерогенную систему, состоящую из жидкой и кристаллической фаз. Для определения состава этих фаз. надо провести горизонталь через тчк. г до пересечения, с границами области., в которой лежит эта точка, (линия Srg). Перпендикуляр, опущенный из тчк. S на ось абсцисс, докажет состав жидкой фазы; а перпендикуляр, опущенный из тчк. г - даст состав твердой фазы (в данном случае кристаллы компонента Bi).

Относительные количества каждой из равновесных фаз в тчк. г можно определить по правилу рычага: отношение масс жидкой ( $g_{ж}$ ) и твердой фаз ( $g_{ТВ}$ ) обратно пропорционально длинам отрезков sg и rg:

В двухкомпонентных системах при кристаллизации компонентов возможно образование химических соединений. В зависимости от свойств этих соединений возможны два основных случая диаграмм состояния:

#### I, Химическое соединение плавится без разложения. .

В точке плавления состав твердой фазы соответствует составу жидкой фазы. Такое плавление называется конгруэнтным. Диаграмма состояния в этом случае имеет вид представленный на рис. 2.

Химическое соединение при плавлении не отличается от чистого вещества и дает такую же кривую охлаждения (тчк. 3) с температурной остановкой при кристаллизации (тчк.з'). Такого типа



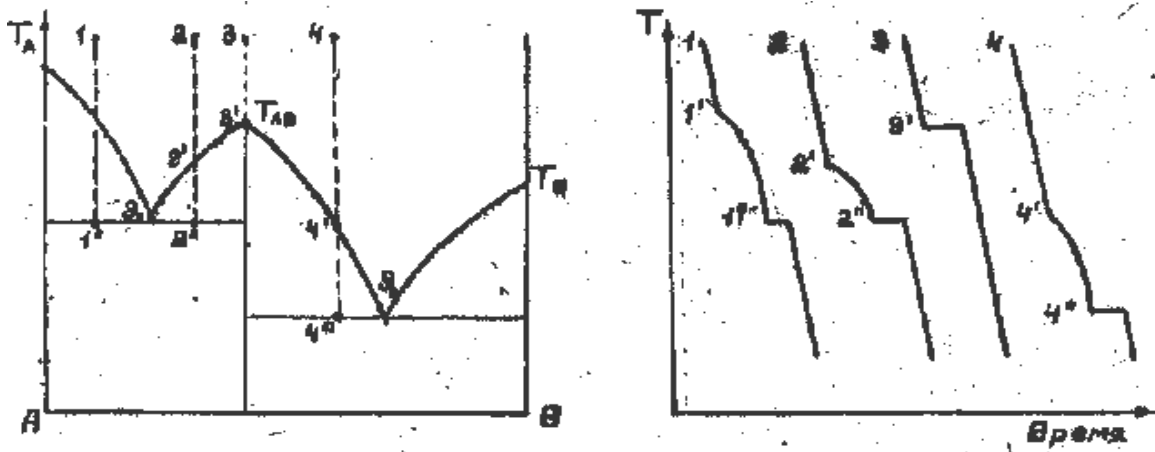


Рис. 2. Диаграмма состояния с конгруэнтным плавлением химического соединения

диаграммы можно разбить на части ординатами проходящими через точку плавления химического соединения и через точку соответствующую составу соединения. На рис. 3.2 диаграмма разбита на две части, каждая из которых представляет собой диаграмму состояния о простой эвтектикой, "рассмотренную" ранее. Каждая из этих диаграмм характеризуется своей эвтектической точкой: в тчк. Э, кристаллизуются кристаллы вещества R и кристаллы химического соединения АВ в тчк. Э<sub>а</sub> кристаллизуются кристаллы S и кристаллы АВ.

Образование химического соединения легко и надежно определяется с помощью термического анализа и построенной, на основ его данных диаграмме состояния.

В этом случае возможна кристаллизация твердых веществ, образование твердых растворов замещения и твердых растворов внедрения.

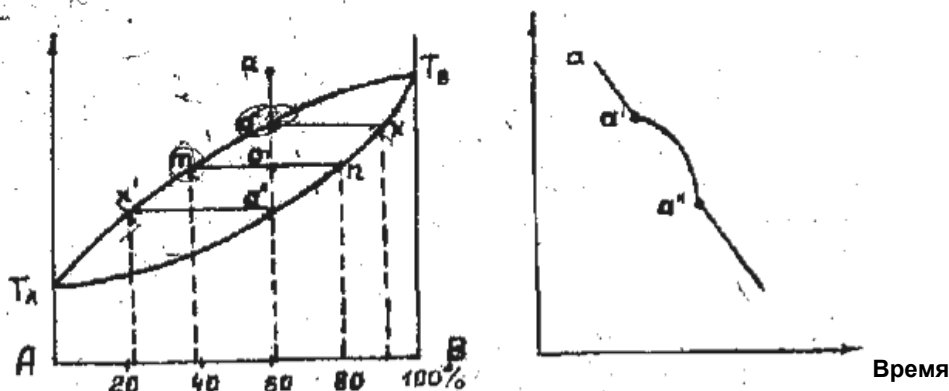


Рис. 3. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии

Твердые растворы замещения (рис. 6) характеризуются неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Верхняя кривая на диаграмме - линия ликвидуса. Все точки этой кривой соответствуют температурам начала кристаллизации твердых растворов. Нижняя кривая - солидуса: линия окончания кристаллизации раствора. В тчк,а из расплава начинает выкристаллизовываться твердый раствор, состава тчк. X. Процесс кристаллизации продолжается до тчк а'. При этом состав твердой фазы постоянно изменяется по кривой солидуса от тчк X до тчк, а.", а состав расплава изменяется по кривой ликвидуса. Из рисунка видно, что при кристаллизации твердого раствора расплав обогащается более легкоплавким компонентом, - а твердая фаза - более тугоплавким. Минимальное число степеней свободы при кристаллизации растворов замещения равно

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$$

Для твёрдых растворов внедрения характерна ограниченная растворимость в твердом состоянии (рис. 4).

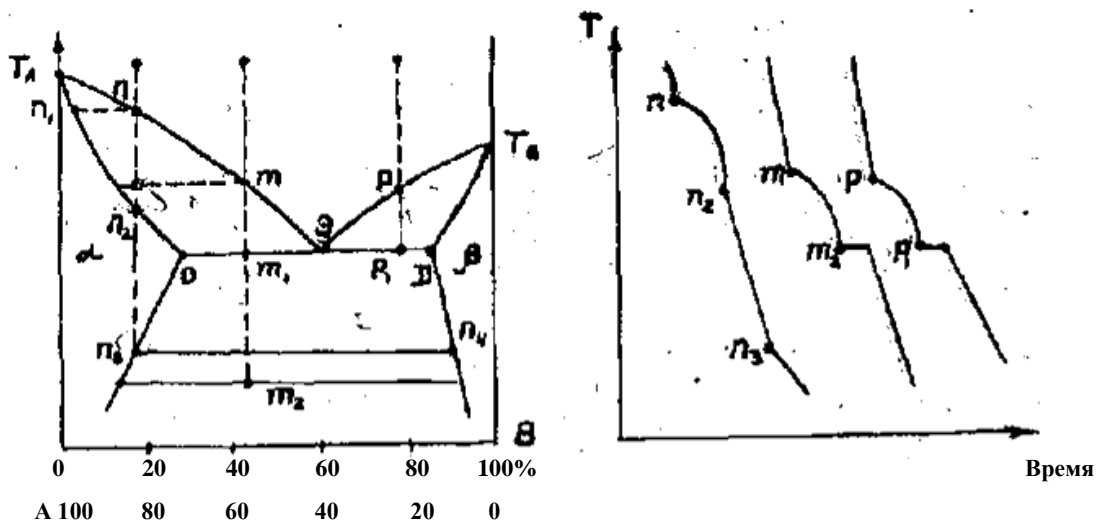


Рис. 4.

Отличие этой диаграммы, от рассмотренной ранее, в том, что при кристаллизации образуется два твердых раствора: насыщенный раствор В в А ( $\alpha$ ) и насыщенный раствор А в В ( $\beta$ ).

Рассмотрим изменения в системе при движении ряда фигуративных точек. В тчк.п<sub>1</sub> начинается кристаллизация твердого раствора состава тчк. п<sub>1</sub>. При дальнейшем понижении температуры составы расплава и твердого раствора изменяются по кривым T<sub>аЭ</sub> и T<sub>а0</sub> соответственно. В тчк.п<sub>2</sub> заканчивается кристаллизация твердого раствора и до тчк. п<sub>3</sub> происходит равномерное охлаждение кристаллической фазы. В тчк.п<sub>3</sub> фаза раствора  $\alpha$  распадается на две равновесные твердые фазы: раствор  $\alpha$  состава п<sub>3</sub> и раствор  $\beta$  состава п<sub>4</sub>.

При дальнейшем охлаждении составы этих растворов непрерывно изменяются.

От тчк. m до тчк. m<sub>1</sub>, также кристаллизуется раствор  $\alpha$  переменного состава. В тчк. m<sub>1</sub> начинает кристаллизоваться и раствор  $\beta$ , система становится трехфазной (раствор  $\alpha$ , раствор  $\beta$  и расплав состав тчк. Э). Каждой точке прямой

OD отвечает равновесие трех этих фаз. Причем составы растворов  $\alpha$  и  $\beta$  передаются точками O и D), соответственно. При температурах ниже тчк.  $m_1$ , существуют твердые равновесные, фазы растворов  $\alpha$  и  $\beta$ , состав которых изменяется с температурой.

Рассмотренные диаграммы представляют собой простейшие основные типы диаграмм состояния двухкомпонентных систем.

### Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Цель работы. Получение кривых охлаждения чистых веществ и сплавов известного состава. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы в координатах температура кристаллизации – составов.

Аппаратура. Снятие кривых охлаждения двухкомпонентной системы проводится с помощью лабораторной установки для термического анализа металлов и их сплавов (рис. 5).

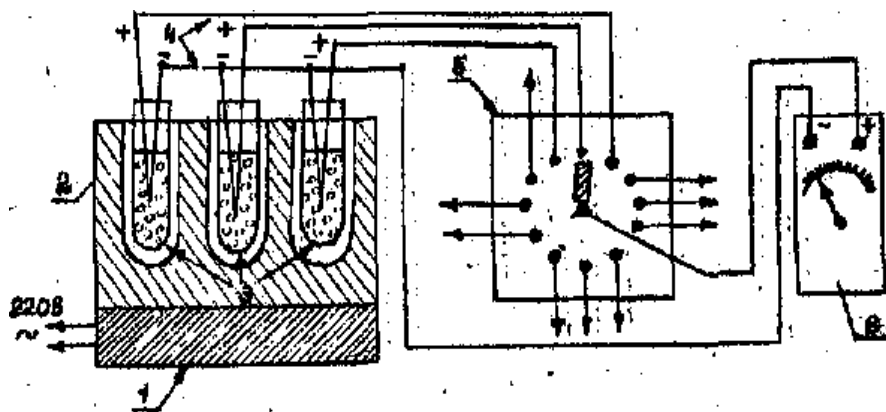


Рис. 5. Схема установки для термического анализа; 1 - нагреватель; 2- блок-термостат; 3-пробирки со сплавами; 4- термопары; 5-12 позиционный переключатель; 6 - милливольтметр

В отверстие блока-термостата (2) помещены, тигли или кварцевые пробирки (3) с чистыми веществами и сплавами известного состава. Измерение температуры проводится с помощью термопар (4), вставленных внутрь этих пробирок и подсоединенных через 12-точечный переключатель (5), к милливольтметру (6), шкала которого проградуирована в градусах Цельсия.

Методика снятия КРИВЫХ охлаждения. Для получения кривых охлаждения печь-термостат включают в сеть и нагревают выше плавления чистых веществ ( $370^{\circ}\text{C}$ ), Затем печь выключают и приступают к измерению скорости охлаждения сплавов. Для этого через каждые 3-5 минут, с помощью переключателя, последовательно подключают каждую термопару к милливольтметру и записывают его показания в таблицу. Время измерения показаний 12 термопар не должно превышать 1-1,5 минуты. Номера термопар соответствуют номерам и составам сплавов в пробирках.

Данные. измерений (показания милливольтметра-время)

Время	№ сплава и его состав					
	1	2	3	.....	11	12

После окончания кристаллизации всех сплавов ( $T \sim 120^{\circ}\text{C}$ ) для каждого из них строят кривые охлаждения в координатах температура - время.

Построение диаграммы состояния системы: Из построенных кривых охлаждения характерные точки (температуры начала и окончания кристаллизации) переносят в таблицу:

Номер сплава	Состав сплава	Характерн. Точки		
		Температура начала кристаллизации	Температура окончания кристаллизации	

По данным таблицы строится диаграмма состояния двухкомпонентной системы в координатах температура кристаллизации – состав.

Таблица – Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Состав сплава		
	Sn-олово	Pb-свинец
1	10%	90%
2	15%	85%
3	25%	75%
4	50%	50%
5	62%	38%
6	70%	30%
7	80%	10%

Pb -  $327^{\circ}\text{C}$       Sn-  $232^{\circ}\text{C}$        $T_{\text{эф}} - 156^{\circ}\text{C}$

Экспериментальные данные

Время, мин.	Номер сплава и его состав					
	1	2	3	4	5	6
0	13,5	12,0	10,8	13,3	12,9	12,7
2	12,7	11,5	10,6	12,5	12,3	12,1
4	12,3	11,4	10,5	11,4	11,7	11,5
6	12,2	10,4	9,8	11,3	11,0	10,6
8	11,0	9,8	9,3	10,5	10,5	10,3
10	10,3	9,3	8,9	10,0	9,9	9,7
12	9,6	8,8	8,4	9,4	9,8	9,3
14	9,2	8,4	8,1	8,9	9,4	8,8
16	8,7	8,0	7,8	8,4	8,9	8,3
18	8,3	7,6	7,4	8,1	8,6	8,0
20	8,0	7,3	7,1	7,8	8,2	7,6
22	7,6	7,0	6,9	7,4	7,8	7,2
24	7,3	6,7	6,6	7,1	7,5	6,9
26	7,0	6,4	6,3	6,8	7,2	6,6
28	6,7	6,2	6,0	6,5	6,8	6,3

30	6,4		5,9		5,8		6,3		6,5		6,1	
32	6,1		5,6		5,6		6,0		6,4		5,8	
34	5,9		5,4		5,3		5,7		6,1		5,6	
36	5,6		-		-		-		5,8		-	
38	-		-		-		-		5,5		-	

Таблица – Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Состав сплава		
	Sn-олово	Pb-свинец
1	10%	90%
2	15%	85%
3	25%	75%
4	50%	50%
5	62%	38%
6	70%	30%
7	80%	10%

Pb - 327°C      Sn- 232°C      T<sub>ф</sub> – 156°C

### Контрольные вопросы

1. Что такое гомогенная и гетерогенная системы? Нарисуйте кривые охлаждения гомогенной системы и системы, переходящей из гомогенной в гетерогенную.
2. Компонент, фаза, число степеней свободы и их взаимосвязь (правило фаз Гиббса-Коновалова).
3. Методика построения кривых охлаждения по экспериментальным данным.
4. методика построения кривых охлаждения по диаграмме состояния.
5. Нарисуйте кривые охлаждения:

Чистых компонентов.

Расплавов, образующих в твердом состоянии химические соединения.

Расплавов, образующих в твердом состоянии неограниченные твердые растворы.

Расплавов, образующих в твердом состоянии ограниченные твердые растворы.

Расплавов, компоненты которых в твердом состоянии не взаимодействуют друг с другом. Укажите состав равновесных фаз в характерных точках на кривых охлаждения.

6. Рассчитайте число степеней свободы в характерных точках для кривых охлаждения расплавов 5.2; 5.3; 5.5.
7. Методика построения диаграммы состояния по кривым охлаждения.

8. Методика определения состава равновесных фаз.
9. Правило рычага и расчет соотношения масс твердой и жидкой фаз при кристаллизации.

Диаграмма состояния №1.

Диаграмма состояния №2.

Диаграмма состояния №3.

Диаграмма состояния №4.

Диаграмма состояния №5.

## **Билеты**

### **Вариант 1**

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова. Фаза, компонент, число степеней свободы.
2. Методы снятия и построения кривых охлаждения.
3. Диаграмма состояния № 2.

### **Вариант 2**

1. Гомогенные и гетерогенные системы.
2. Правило определения состава равновесных фаз.
3. Диаграмма состояния № 3.

### **Вариант 3**

1. Диаграмма и кривые охлаждения чистых компонентов, сплава эвтектического состава.
2. Методика построения диаграммы состояния по кривым охлаждения.
3. Диаграмма состояния № 4.

### **Вариант 4**

1. Диаграммы и кривые охлаждения твердых растворов с ограниченной и неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии.
2. Правило рычага и расчет массы твердой и жидкой фаз при кристаллизации расплавов.
3. Диаграмма состояния № 5.

### **Вариант 5**

1. Диаграммы и кривые охлаждения устойчивых и неустойчивых химических соединений.
2. Методика снятия и построения кривых охлаждения.
3. Диаграмма состояния № 4.

### **Вариант 6**

1. Правило фаз Гиббса-Коновалова. Фаза, компонент, число степеней свободы.
2. Методика построения диаграммы состояния по кривым охлаждения.
3. Диаграмма состояния № 5.

## 2.3.2. Взаимная растворимость ограниченно-смешивающихся жидкостей

### Теоретическая часть

Раздел физической химии "Фазовые равновесия" изучает равновесия гетерогенных систем. Важнейшими понятиями для данного раздела являются фаза, число составляющих веществ, компонент, число степеней свободы.

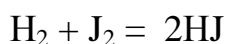
Фаза - это однородная часть неоднородной системы, обладающая во всех, своих точках химическими и термодинамическими свойствами и отделена от других частей поверхностью раздела. Например, если в сосуде находится насыщенный раствор хлористого натрия, то, при наличии на дне сосуда кристаллов соли и пара над раствором, данная система будет трехфазная; она имеет одну жидкую, одну кристаллическую и одну парообразную фазу.

Системы, состоящие более чем из одной фазы, называются гетерогенными.

Число составляющих веществ - число веществ, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Например, в водном растворе хлористого натрия составляющими веществами являются NaCl и H<sub>2</sub>O. Ионы Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> реально существующие в растворе не могут быть причислены к числу составляющих веществ, так как ни один из этих ионов не может быть извлечен из системы.

Компонентами - называются независимые составляющие вещества системы.

Число компонентов есть наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы. Если между составляющими, веществами невозможны химические реакции, то число компонентов совпадает с числом-составляющих веществ. Если в системе возможны реакции, то число компонентов меньше числа составляющих веществ на число возможных реакций. Например, в системе H<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>, HJ возможно протекание реакции:



При равновесии концентрации составляющих веществ подчиняются уравнению

$$\frac{[HJ]}{[H_2] \cdot [J_2]} = K$$

Поэтому для определения состава системы достаточно знать концентрации двух веществ. То есть эту систему можно, рассматривать как двухкомпонентную.

Число степеней свободы - это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которые можно произвольно менять без изменения числа и природы фаз, находящихся в равновесии. К этим параметрам относятся температура, давление и концентрация веществ в системе.

В гетерогенных системах возможны переходы вещества от одной фазы в другую (агрегатные- и полиморфные превращения, растворение твердых веществ, образование химических соединений и т.д.).

Практически важным является определение условий, при которых данные фазы системы могут существовать в равновесии. Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, определяются правилом Фаз Гиббса:

$$\Phi + C = K + 2$$

где  $\Phi$  – число фаз,  $C$  - число степеней свободы,  $K$  - число компонент в данной равновесной системе. При этом 2 учитывает внешние интенсивные параметры, оказывающие влияние на состояние системы. В нашем случае это давление и температура. Если состояние системы кроме этих факторов зависит еще, например, от напряженности, электрического поля, то уравнение Гиббса примет вид:

$$\Phi + C = K + 3$$

То есть, в общем случае, цифра в уравнении Гиббса показывает число внешних факторов от которых зависит состояние системы.

Для описания состояния гетерогенных равновесных систем термодинамике, наряду с аналитическим методом, широко используется графический метод или диаграммы состояния.

Диаграмма состояния - это, графическое изображение зависимостей, между термодинамическими параметрами состояния гетерогенной системы.

Каждая точка на диаграмме состояния, называется фигуративной точкой, определяет численное значение параметров, характеризующих данное состояние системы. Наиболее часто употребляются диаграммы, в координатах состав - температура-давление.

Диаграмма состояния системы дает ее полное термодинамическое описание и поэтому является основным методом изучения гетерогенных систем. Наибольший теоретический и практический интерес представляют диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

В уравнения состояния двухкомпонентных систем входят четыре переменные: температура, давление и количества обоих компонентов. И мы должны строить диаграмму состояния в четырехмерном пространстве, что невозможно. Если количества обоих компонентов связать функциональной зависимостью, т.е. выразить их с помощью концентраций, выраженной в мольных или весовых процентах, то получим уравнение с тремя переменными ( $P, T, C$ ). Тогда мы можем построить объемную, трехмерную диаграмму состояния. Однако не всегда требуется строить такую диаграмму. Если процессы изучаются при Постоянном давлении, например, процессы кристаллизации, то диаграммы состояния строят в координатах температура-состав, т.е. на плоскости. В этом случае ( $p = const$ ), число внешних переменных в уравнении Гиббса уменьшится на единицу и оно примет вид:

$$\Phi + C = K + 1$$

Диаграммы в координатах температура кристаллизации-состав являются частым, но распространенным случаем диаграмм состояния двухкомпонентных систем.



С помощью диаграмм состояния можно также анализировать системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в конденсированных фазах (жидких или твердых).

Рассмотрим, например, системы из двух ограниченно растворимых жидкостей. Все жидкости в той или иной степени растворяются друг в друге. По растворимости жидкости можно разделить на три типа:

1. Неограниченная растворимость: бензол-толуол, бензол-хлороформ.

2. Практически не растворимые друг в друге жидкости: бензол-вода, ртуть-вода.

3. Ограниченная растворимость: анилин-вода, ацетон-вода.

Ограниченную растворимость в двухкомпонентной системе можно наблюдать на примере системы фенол-вода (рис. 1).

Если к определенному количеству воды прибавить небольшими порциями фенол, то до некоторой концентрации будет образовываться однородный раствор фенола в воде. В тчк. В достигается насыщение (присланной температуре) воды фенолом; дальнейшее добавление фенола вызовет появление новой фазы: насыщенного раствора воды в феноле, состав которого соответствует точке С

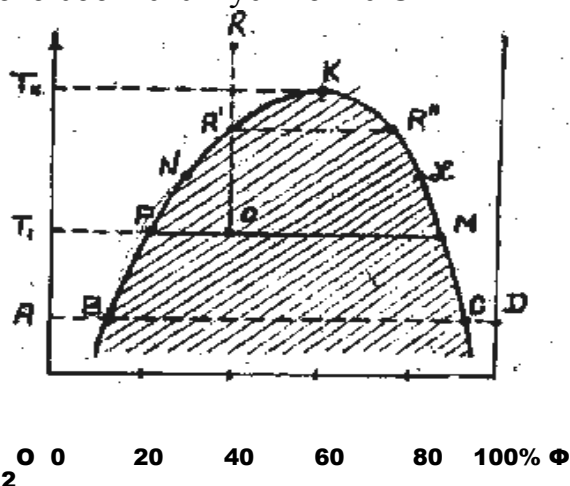


Рис. 1. Диаграмма состояния с верхней критической температурой растворения

Т.е. в тчк. В гомогенная система распадается на две фазы: насыщенный раствор фенола в воде состава тчк. В и насыщенный раствор воды в феноле состава тчк. В. Дальнейшее добавление фенола (участок BC) не изменяет состава каждой фазы; изменяется их относительное количество: количество раствора воды в феноле возрастает, а количество раствора фенола в воде уменьшается. После тчк. С (участок CD) система вновь становится гомогенной; существует только одна фаза - ненасыщенный раствор воды в феноле. Таким образом, на участке BC, мы имеем в равновесии две жидкие фазы с постоянным при данной температуре составом каждой из них

Растворимость веществ зависит от температуры. Увеличение или уменьшение растворимости с повышением температуры определяется характером взаимодействия данной пары веществ. Если при растворении теплота поглощается, то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, с повышением температуры растворимость увеличивается. Если теплота

выделяется (экзотермический процесс), то с повышением температуры растворимость уменьшается. Возможен и третий случай - с изменением температуры тепловой эффект растворения меняет знак; от эндотермического через нуль переходит к экзотермическому или наоборот. Все эти случаи зависимости растворимости от температуры находят отражение на диаграмме.

Для системы фенол - вода растворимость компонентов друг в друге с повышением температуры увеличивается.

Кривая ВНК характеризует рост растворимости фенола в воде при повышении температуры. Кривая СЗК характеризует аналогичное увеличение растворимости воды в феноле. Как видно, из рис. 3.4 по мере повышения температуры составы равновесных фаз сближаются в т.ч. К они совпадают. Это означает, что при температуре, соответствующей т.ч. К ( $T_k$ ) и выше, эта система становится однородной, т.е. выше этой температуры фенол и вода неограниченно взаимно растворимы.

Температура, соответствующая максимуму на кривой растворимости, называется верхней критической температурой растворения.

Во втором случае растворимость компонентов возрастает с понижением температуры (рис. 2а, система коллидин-вода). Соответствующий минимум на кривой зависимости растворимости компонентов и температуры называется нижней критической температурой растворения.

Существуют системы (например никотин-вода, рис. 2) и с верхней и с нижней критическими температурами растворения.

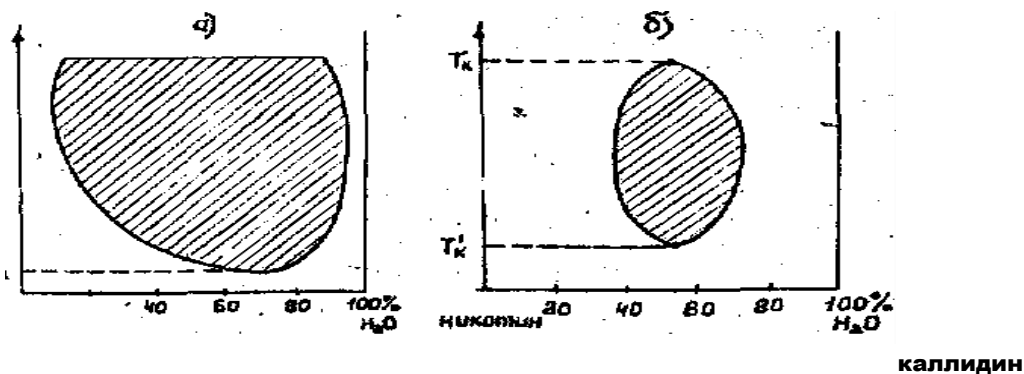


Рис. 2. Диаграммы состояния с нижней (а); с верхней и нижней (б) критическими температурами растворения

Полученные диаграммы можно применять для анализа состояния систем. Так, например из рис. 4 видно, что система общим составом т.ч. R, в т.ч. R' распадается на две фазы состава R и R'. При дальнейшем понижении температуры до T, система состоит из двух равновесных фаз состава P и M. Относительное количество этих фаз можно определить по правилу рычага

$$\frac{\text{Масса состава P}}{\text{Масса состава M}} = \frac{OM}{OP}$$

### Работа №3    Взаимная ограниченная растворимость жидкостей.

Цель работа. Изучить зависимость температуры расслоения от состава системы фенол-вода; построить диаграмму состояния данной системы и определить критическую температуру растворения.

Методика выполнения работы. В водяную баню, нагретую до 70°C, поочередно помещают пробирки, содержащие смеси воды и фенола разного состава. При непрерывном перемешивании нагревают смеси и отмечают температуру, при которой мутная смесь внезапно становится прозрачной. Это температура гомогенизации. Пробирку достают из бани и охлаждая ее на воздухе при постоянном перемешивании, определяют температуру, при которой смесь мутнеет, т.е. температуру гетерогенизации.

Разница между температурами гомогенизации и гетерогенизации не должна превышать 1°C. Среднее из полуденных значений дает температуру, при которой исследуемые вещества в данном соотношении растворимы друг в друге. Аналогичные операции проводятся со всеми выбранными составами. Если выбранная смесь при комнатной температуре гомогенна, то опыт начинают с охлаждения данной пробирки (вода + лед) и определяют температуру гетерогенизации (по появлению мути или выпадению кристаллов одного из компонентов). Затем, вынув пробирку из охлаждающей смеси, определяют температуру гомогенизации.

Результаты каждого опыта заносят в таблицу

t°C	Состав смеси							
Гомогенизации	1	2	3	4	5	6	7	8
Гетерогенизации								
Средняя								

По полученным данным строят диаграмму состояния в координатах: t средняя - состав и определяет критическую температуру растворения.

Пользуясь полученной диаграммой i, определяют состав равновесных фаз при температурах 40, 50, 60°C и исходный состав смеси в пробирке, обозначенной X.

Таблица – Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Состав сплава		
	Sn-олово	Pb-свинец
1	10%	90%
2	15%	85%
3	25%	75%
4	50%	50%
5	62%	38%
6	70%	30%
7	80%	10%

**Pb - 327°C**

**Sn- 232°C**

**T<sub>эф</sub> – 156°C**

Экспериментальные данные

Время, мин.	Номер сплава и его состав											
	1		2		3		4		5		6	
0	13,5		12,0		10,8		13,3		12,9		12,7	
2	12,7		11,5		10,6		12,5		12,3		12,1	
4	12,3		11,4		10,5		11,4		11,7		11,5	
6	12,2		10,4		9,8		11,3		11,0		10,6	
8	11,0		9,8		9,3		10,5		10,5		10,3	
10	10,3		9,3		8,9		10,0		9,9		9,7	
12	9,6		8,8		8,4		9,4		9,8		9,3	
14	9,2		8,4		8,1		8,9		9,4		8,8	
16	8,7		8,0		7,8		8,4		8,9		8,3	
18	8,3		7,6		7,4		8,1		8,6		8,0	
20	8,0		7,3		7,1		7,8		8,2		7,6	
22	7,6		7,0		6,9		7,4		7,8		7,2	
24	7,3		6,7		6,6		7,1		7,5		6,9	
26	7,0		6,4		6,3		6,8		7,2		6,6	
28	6,7		6,2		6,0		6,5		6,8		6,3	
30	6,4		5,9		5,8		6,3		6,5		6,1	
32	6,1		5,6		5,6		6,0		6,4		5,8	
34	5,9		5,4		5,3		5,7		6,1		5,6	
36	5,6		-		-		-		5,8		-	
38	-		-		-		-		5,5		-	

Таблица – Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Состав сплава		
	Sn-олово	Pb-свинец
1	10%	90%
2	15%	85%
3	25%	75%
4	50%	50%
5	62%	38%
6	70%	30%
7	80%	10%

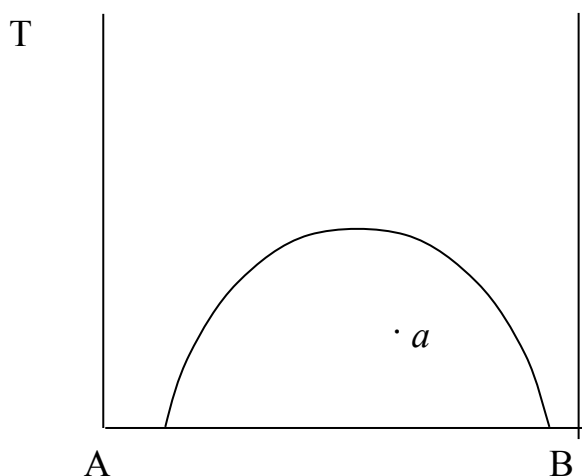
Pb - 327°C

Sn- 232°C

T<sub>эф</sub> – 156°C

## Контрольные вопросы

1. Напишите и объясните математическое выражение правила фаз Гиббса.
2. Что понимается под критической температурой растворения?
3. Правила построения кривой взаимной растворимости.
4. Что такое гомогенные и гетерогенные системы?
5. Правило определения состава фаз в системах с ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии.
6. Правило определения количественного соотношения фаз в системах с ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии.
7. Каким образом по графику взаимной растворимости, зная температуру гомогенизации системы определить ее состав.
8. Изменением каких параметров можно перевести гетерогенную систему в гомогенную?
9. Как изменится состав фаз при переходе гетерогенной системы в гомогенную?
10. Опишите методику эксперимента по определению температуры гомогенизации системы.
11. Перечислите последовательность операций при построении диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии, обосновываясь на экспериментальных данных.
12. Гомогенная двухкомпонентная система имеет состав: 40% А; 60% В. При охлаждении образуются две фазы состава: 1-ая – 20% А и 80% В; 2-ая – 90% А и 10% В. Определить количественное соотношение присутствующих в системе фаз.
13. Диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью имеет вид:



- а) определить состав системы в точке  $a$ ;
- б) определить соотношение фаз в точке  $a$ ;
- в) рассчитать число степеней свободы в точке  $a$ .

## Билеты

### Вариант 1

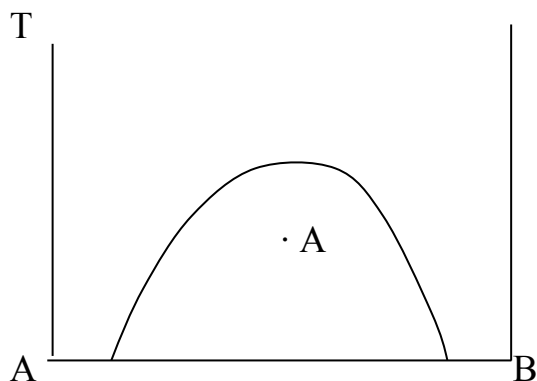
1. Напишите и объясните математическое выражение правила фаз Гиббса.
2. Опишите методику эксперимента по определению температуры гомогенизации системы.
3. Перечислите последовательность операций при построении диаграммы с ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии, основываясь на экспериментальных данных.

### Вариант 2

1. Что понимается под критической температурой растворения?
2. Как изменяется состав фаз при переходе гетерогенной системы в гомогенную?
3. Гомогенная двухкомпонентная система имеет состав: 40% А и 60% В. При охлаждении образуется две фазы состава: 1-ая - 20% А и 80% В; 2-ая - 90% А и 10% В. Определить количественное соотношение присутствующих в системе фаз.

### Вариант 3

1. Правило построения кривой взаимной растворимости.
2. Изменением каких параметров можно перевести гетерогенную систему в гомогенную?
3. Диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью имеет вид:

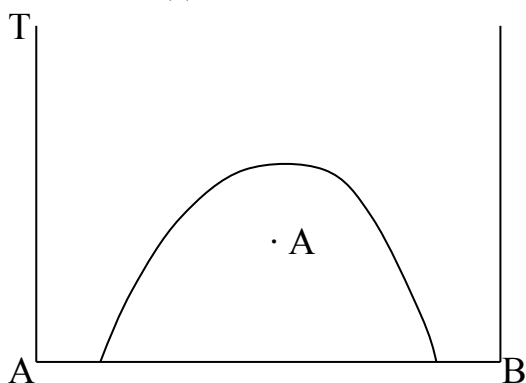


Определить количественное соотношение фаз в точке А.

### Вариант 4

1. Что такое гомогенные и гетерогенные системы?
2. Каким образом по графику взаимной растворимости, зная температуру гомогенизации системы можно определить ее состав?

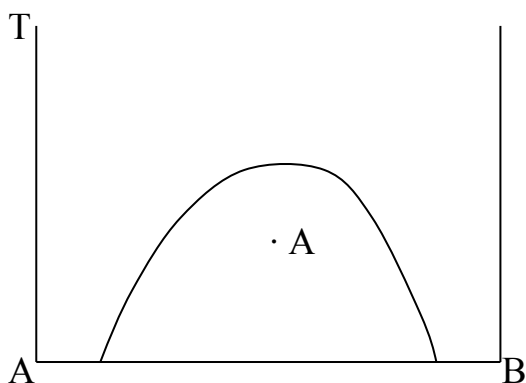
3. Диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью имеет вид:



Определить состав системы в точке А.

### Вариант 5

1. Правило определения состава фаз в системах с ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии.
2. Правило определения количественного соотношения фаз в системах с ограниченной взаимной растворимостью в жидком состоянии.
3. Диаграмма с ограниченной взаимной растворимостью имеет вид:



Рассчитайте число степеней свободы в точке А.

## 3. II БЛОК (КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ)

### 3.1. Дисперсные системы

#### 3.1.1. Оптические свойства и оптические методы исследования дисперсных систем

Из оптических методов исследования в коллоидной химии применяются те методы, с помощью которых можно проводить дисперсионный анализ, т. е. определять размер и форму частиц, удельную поверхность, концентрацию дисперсной фазы. К таким методам относятся световая и электронная микроскопия, методы, основанные на рассеянии лучей, двойном лучепреломлении и др.

Наиболее информативными, и поэтому широко используемыми методами определения дисперсности и формы частиц являются световая и электронная микроскопия. С помощью этих методов можно непосредственно наблюдать частицы и измерять их размеры. Нижний предел световой микроскопии

составляет до 100 нм, электронной микроскопии— до 2—5 нм. Следует иметь в виду, что электронная микроскопия имеет существенный недостаток, а именно: она применима только для исследования сухих образцов и не может быть использована для наблюдения их, например, в жидких средах.

Указанный недостаток отсутствует у оптических методов, основанных на рассеянии света (опалесценции). Они не уступают электронной микроскопии и по чувствительности.

Светорассеяние, или опалесценция, принадлежит к дифракционным явлениям, обусловленным неоднородностями, размеры которых меньше длины волны падающего света. Такие неоднородности рассеивают свет во всех направлениях. Теория светорассеяния (опалесценции) впервые была разработана Рэлеем. В ее основе лежит уравнение для интенсивности света  $J_p$ , рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими диэлектрическими частицами, значительно меньшими длины волны падающего света:

$$I_p = I_0 \left[ F \frac{\nu v^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \Theta) \right] \quad (1)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего свет;  $F$  — функция показателей преломления;  $\nu$  — концентрация частиц в единице объема системы;  $v$  — объем частицы;  $\lambda$  — длина волны падающего света;  $R$  — расстояние частицы от источника света;  $\theta$  — угол между направлениями распространения рассеянного света и падающего света.

Функция  $F$  определяется соотношением

$$F = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_0$  — соответственно показатель преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Уравнение Рэля лежит в основе оптических методов определения размеров частиц и концентрации дисперсной фазы: ультрамикроскопии, нефелометрии и турбидиметрии.

Ультрамикроскопия от обычной микроскопии отличается тем, что объект (дисперсная система) освещается сбоку, а наблюдают рассеянный свет. Вследствие этого частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, и разрешающая сила микроскопа резко возрастает, что позволяет наблюдать частицы с диаметром до 2—3 нм.

Нефелометрия — метод исследования, при котором измеряют интенсивность рассеянного света, падающего на кювету с дисперсной системой. Обычно объемная концентрация  $c$  дисперсной фазы известна или легко определяется. Поэтому соотношение (1) при данной длине волны удобно записать в виде ( $\theta = \text{const}$ )

$$I_p = I_0 k \nu v^2 = I_0 k c v \quad (3)$$

где  $k$  — константа;  $c = \nu v$  — объемная концентрация дисперсной фазы.



Из уравнения (3) следует, что, зная концентрацию или размер частиц в стандартной системе, можно" рассчитать соответственно размер частиц или их концентрацию в исследуемой дисперсной системе.

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности проходящего через дисперсную систему света. Рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, и поэтому есть все основания принять, что закономерности рассеяния света подчиняются уравнению Бугера — Ламберта — Бера:

$$\ln I_0 / I_n = 2,3D = \tau l \quad (4)$$

где  $I_0$  — интенсивность света, прошедшего через систему;  $D = \lg I_0 / I_n$  — оптическая плотность;  $\tau$  — мутность системы;  $l$  — толщина слоя системы.

Мутность  $\tau = I_0 / I_n$  — отсюда и оптическая плотность  $D$  в соответствии с уравнением (1) пропорциональны концентрации и квадрату объема частиц. Это позволяет определять размеры частиц и их концентрацию по оптической плотности системы методом сравнения со стандартными системами с помощью фотоэлектроколориметра.

### **Определение размеров частиц дисперсных систем турбидиметрическим методом**

*Цель работы:* экспериментальное определение размеров частиц высокодисперсных систем.

Уравнение Рэлея может быть использовано для определения размеров частиц сферической формы, если их радиус  $r$  не превышает  $1/20$  длины волны  $\lambda$  падающего света. При  $\theta = 90^\circ$  согласно уравнению (1) радиус таких частиц равен

$$r = \left( \frac{3\tau\lambda^4}{4\pi c F} \right)^{1/3} \quad (5)$$

Необходимым условием использования уравнений (1) и (5) является отсутствие поглощения света, а также вторичного светорассеяния. Поэтому уравнение Рэлея применимо только для так называемых «белых золь», т. е. не поглощающих свет дисперсных систем, и при очень малых концентрациях дисперсной фазы.

С увеличением размеров частиц закон Рэлея перестает соблюдаться и интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной длине волны в степени, меньшей чем четвертая. В этом случае пользуются либо уравнениями, вытекающими из общей теории светорассеяния, либо эмпирическими соотношениями. В частности, если размер (диаметр) частиц составляет от  $1/10$  до  $1/3$  длины световой волны и показатели преломления частиц и среды не сильно различаются, для описания светорассеяния в системе можно воспользоваться следующими эмпирическими уравнениями, предложенными Геллером:

$$D = k\lambda^{-n} \quad \text{и} \quad \tau = k'\lambda^{-n} \quad (6)$$

где  $k$  и  $k'$  — константы, не зависящие от длины волны.

Зависимости  $\lg D$  (или  $\lg \tau$ ) от  $\lg \lambda$  в соответствии с уравнениями (6) представляют собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени  $n$  с минусом. Значение показателя степени  $n$  в этих уравнениях зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром  $Z$ :

$$Z = 8\pi r / \lambda_{cp} \quad (7)$$

С увеличением  $Z$  значение  $n$  уменьшается, стремясь в пределе к 2 для частиц, радиус которых больше длины волны. При малых значениях  $Z$  соблюдается уравнение Рэлея и  $n = 4$ . Значения  $n$  для  $Z$  от 2 до 8 приведены в табл. 1.

Показатель степени  $n$  в уравнении (6) находят на основе турбидиметрических данных. Для этого экспериментально измеряют оптическую плотность системы при различных длинах волн (в достаточно узком интервале  $X$ ) и строят график в координатах  $\lg D - \lg \lambda$ . Показатель  $n$  определяют по тангенсу угла наклона полученной прямой. По значению  $n$  находят соответствующее значение параметра  $Z$  (см. табл. 1), а затем по формуле (7) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы.

Следует отметить, что этот метод, как и уравнение Рэлея, применим только для «белых» зелей, т. е. для неокрашенных дисперсных систем (метод базируется только на светорассеянии).

Таблица 1 – Показатель степени  $n$  в уравнении Геллера в зависимости от параметра  $Z$

$n$	$Z$	$n$	$Z$
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,0	-	-

Получение золь кремневой кислоты осуществляли путем реакции обмена.

В мерный палец отмеряют  $5 \text{ см}^3$  жидкого стекла (силикатный клей) доводят до  $10 \text{ см}^3$  дистиллированной водой и помещали в стакан емкостью  $100 \text{ см}^3$  ( $50 \text{ см}^3$ ).

Затем промывали мерный палец дистиллированной водой 4 раза, наливая каждый раз по  $10 \text{ см}^3$  воды. Стакан помещали на магнитную мешалку и по каплям из бюретки добавляли раствор уксусной кислоты разбавленных 1 : 5 до появления опалесценции раствора, что свидетельствует об образовании геля кремневой кислоты.



Затем на ФЭКе измеряют оптическую плотность во всем интервале длины волн. По полученным данным строят график в координатах  $\lg D - \lg \lambda$ . Показатель  $n$  и определяют по тангенсу угла наклона полученной прямой. По

значению и находят соответствующее значение параметра  $Z$  (см. табл. 1), а затем по формуле (7) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы, где

$$\lambda_{\text{cp}} = \frac{\lambda_{\text{min}} + \lambda_{\text{max}}}{2}$$

## УСТРОЙСТВО И РАБОТА СОСТАВНЫХ ЧАСТЕЙ КОЛОРИМЕТРА

В оптический блок входят:

- осветитель;
- оправа с оптикой;
- светофильтры;
- кюветное отделение;
- кюветодержатель;
- фотометрическое устройство с усилителем постоянного тока и элементами - регулирования;
- регистрирующий прибор.

Осветитель.

Конструкция механизма осветителя рис. 13 обеспечивает перемещение лампы в трех взаимно перпендикулярных направлениях для ее правильной установки.

Оправа с оптикой.

В оправу встроены конденсор, диафрагма и объектив.

Светофильтры.

Цветные светофильтры вмонтированы в диск. Светофильтр в световой пучок вводится ручкой 3 (см. рис. 1).

Рабочее положение каждого светофильтра фиксируется.

Спектральные характеристики светофильтров приведены в табл. 1.

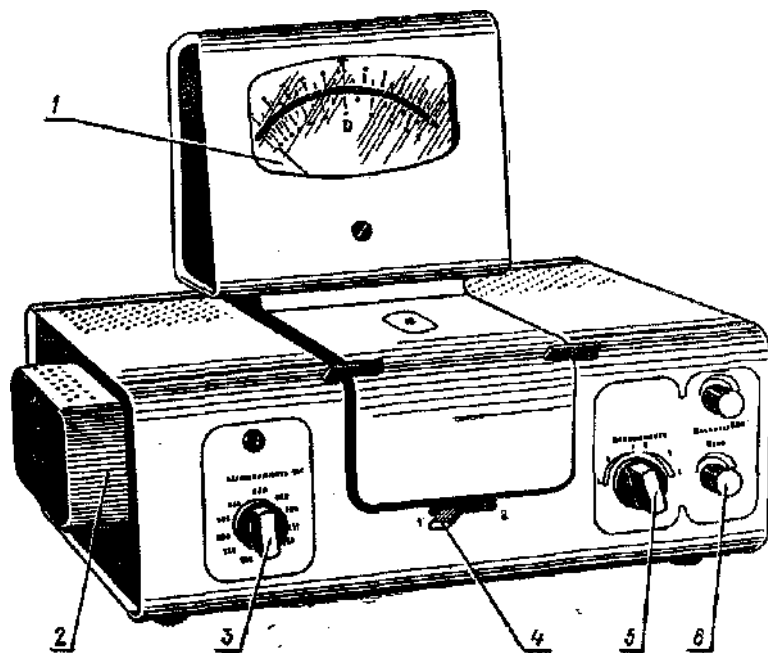


Рис. 1

Таблица 1 – Светофильтры колориметра

Маркировка на диске	Маркировка свето-фильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм	Ширина полосы пропускания, нм
1	315	315±5	35±15
2	364	364±5	25±10
3	400	400±5	45±10
4	440	440±10	40±10
5	490	490±10	35±10
6	540	540±10	25±10
7	590	590±10	30±10
8	670	670±5	20±5
9	750	750±5	20±5
10	870	870±5	25±5
11	980	980±5	25±5

Вид колориметра сзади

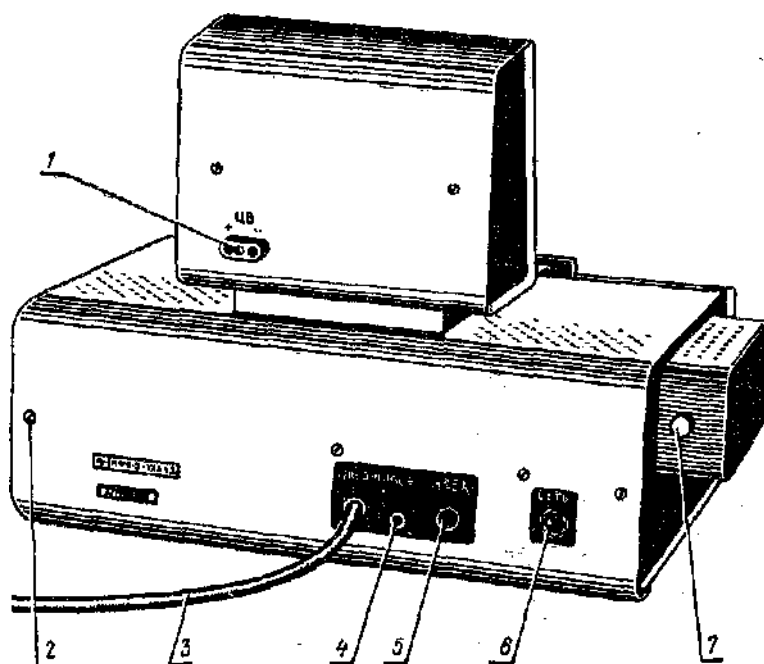


Рис. 2

Примечание: Светофильтры 870 и 980 нм поставляются по требованию заказчика

## Вид колориметра спереди

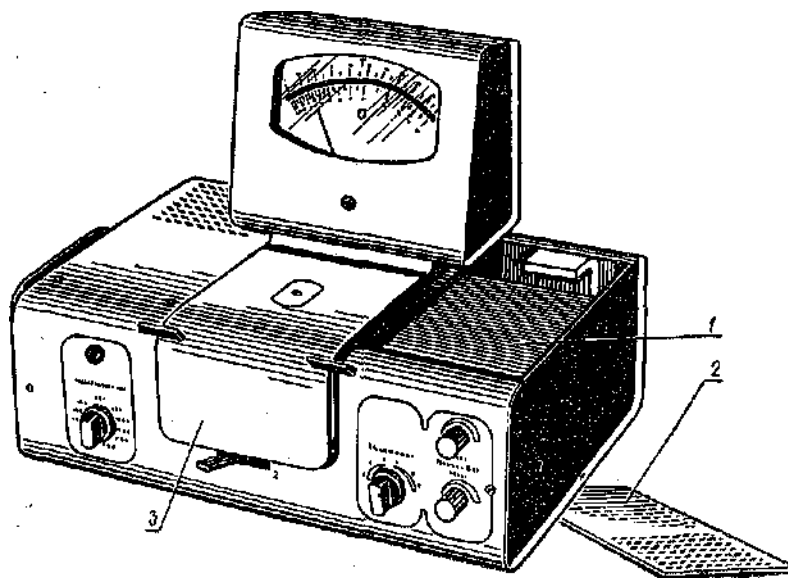


Рис. 3

### Кюветодержатель.

В кюветодержатель 1 (рис. ) устанавливают кюветы с растворителем или контрольным раствором и помещают его в кюветное отделение.

При микроколориметрировании используется приставка 3 (см. рис. ) для микроанализа с микрокюветами 6 или пробирками 7, поставляемыми по требованию заказчика.

Кюветодержатель устанавливают в кюветное отделение на столик так, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны.

Переключение кювет в световом пучке производится поворотом ручки 4 (рис. 1) до упора.

При открытой крышке 3 (рис. 3) кюветного отделения шторка закрывает окно перед фотоприемниками.

В фотометрическое устройство входят фотоэлемент Ф-26, фотодиод ФД-24К, светоделительная пластинка, усилитель.

Переключение фотоприемников осуществляется с помощью ручки 5 (см. рис. 1).

Усилитель выполнен на печатной плате и устанавливается в колориметр через разъем.

### Регистрирующий прибор.

В качестве регистрирующего прибора применен микроамперметр 1 (см. рис. 1) типа М1792 со шкалой, оцифрованной в коэффициентах пропускания  $T$  и оптической плотности  $D$ . На задней стенке крышки микроамперметра имеются гнезда 1 (рис. 2) для подключения цифрового вольтметра с пределом измерения 0,1 В.

## **ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ**

Колориметр включить в сеть за 15 минут до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

Ввести необходимый по роду измерения цветной светофильтр.

Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ установить в положение «1», ручку УСТАНОВКА 100 ГРУБО — в крайнее левое положение

Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания  $T$  при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения, ее подводят к нулю с помощью потенциометра НУЛЬ, выведенного под шлиц.

## **ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ**

В световой пучок поместить кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производятся измерения.

Закрывать крышку кюветного отделения.

Ручками ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ и УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО установить отсчет 100 по шкале колориметра. Ручка ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ может находиться в одном из трех положений: «1», «2», или «3».

Затем, поворотом ручки 4 (рис. 1) кювету с растворителем или контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором.

Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующий коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах. Для регистрирующего прибора типа М1792 отсчет снять по шкале коэффициентов пропускания  $T$  в процентах или по шкале  $D$  в единицах оптической плотности.

Измерение проводить 3 — 5 раз и значение измеренной величины определить арифметическое из полученных значений.

## **Контрольные вопросы**

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему? Какие методы исследования дисперсных систем основаны на этих явлениях?
2. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости («то дисперсности») этих методов.
3. Как рассчитать по данным микроскопического анализа среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый радиусы частиц? По какому параметру можно судить о полидисперсности системы?
4. Какую информацию о дисперсной системе дают интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам?
5. Каковы преимущества и недостатки электронной микроскопии, применяемой для определения размеров частиц дисперсных систем?

6. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуют рассеяние света в системе?
7. Какие золи называют «белыми»? Какова связь между оптической плотностью и мутностью белых зелей? Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?
8. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности «белых» зелей от длины волны падающего света?
9. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии? Какие уравнения используются для определения характеристик рассеяния света?
10. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Дебая? Какие параметры дисперсных систем определяют по методу Дебая?
11. В чем заключаются особенности метода ультрамикроскопии? Для каких дисперсных систем применим этот метод? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этим методом?

## **Билеты**

### **Вариант 1**

1. Какие оптические явления наблюдаются при падении луча света на дисперсную систему? Какие методы исследования дисперсных систем основаны на этих явлениях?
2. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости («то дисперсности») этих методов.
3. Как рассчитать по данным микроскопического анализа среднечисленный, среднеповерхностный и среднемассовый радиусы частиц? По какому параметру можно судить о полидисперсности системы?

### **Вариант 2**

1. Какую информацию о дисперсной системе дают интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам?
2. Каковы преимущества и недостатки электронной микроскопии, применяемой для определения размеров частиц дисперсных систем?
3. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуют рассеяние света в системе?

### **Вариант 3**

1. Какие золи называют «белыми»? Какова связь между оптической плотностью и мутностью белых зелей? Для каких дисперсных систем применимо уравнение Рэлея?
2. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности «белых» зелей от длины волны падающего света?

3. Чем различаются методы нефелометрии и турбидиметрии? Какие уравнения используются для определения характеристик рассеяния света?

#### Вариант 4

1. Для каких дисперсных систем применимо уравнение Дебая? Какие параметры дисперсных систем определяют по методу Дебая?
2. В чем заключаются особенности метода ультрамикроскопии? Для каких дисперсных систем применим этот метод? Какие характеристики дисперсных систем могут быть определены этим методом?
3. Чем обусловлено светорассеяние в дисперсных системах и истинных растворах? Какими параметрами количественно характеризуют рассеяние света в системе?

#### Вариант 5

1. Какие оптические методы используются для определения размеров частиц дисперсных систем? Укажите границы применимости («то дисперсности») этих методов.
2. Как влияют размеры частиц на зависимость оптической плотности «белых» золь от длины волны падающего света?
3. Какую информацию о дисперсной системе дают интегральная и дифференциальная кривые распределения частиц по размерам?

#### 3.1.2. Образование и свойства лиофильных дисперсных систем. Исследование мицеллообразования в растворах ПАВ

Дисперсные системы делят на лиофильные, обладающие термодинамической агрегативной устойчивостью, и лиофобные, которые термодинамически неустойчивы к агрегации, но могут быть устойчивы кинетически.

Термодинамическая устойчивость лиофильных дисперсных систем означает, что они равновесны (состояние отвечает минимуму энергии Гиббса), обратимы и образуются самопроизвольно как из макрофаз, так и из истинного раствора.

Процесс образования лиофильных дисперсных систем аналогичен процессу растворения и может быть представлен термодинамическим соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Самопроизвольному образованию лиофильной дисперсной системы отвечает условие

$$\Delta G < 0 \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S < 0$$

Поскольку образуется гетерогенная система, поверхностная энергия должна быть скомпенсирована энтропийной составляющей, т. е. частицы дисперсной системы должны участвовать в молекулярно-кинетическом (тепловом) движении. Отсюда следует, что лиофильные системы могут быть только ультра микрогетерогенными, а поверхностное натяжение на границе



частица — среда должно быть очень малым. Значение поверхностного натяжения, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем, определяется соотношением Ребиндера-Щукина:

$$\sigma_{\text{макс}} \leq \gamma kT/a^2$$

где  $\sigma$  — безразмерный коэффициент;  $k$  — константа Больцмана;  $a$  — средний размер частиц.

Расчеты показывают, что межфазное поверхностное натяжение в лиофильных дисперсных системах в зависимости от размера частиц может иметь значения в пределах от  $1,4 \cdot 10^{-4}$  до  $1,4$  мДж/м<sup>2</sup>.

Опыт показывает, что такие малые межфазные поверхностные натяжения на границе жидкость — жидкость в широком температурном и концентрационном интервале характерны при резко выраженной лиофильности молекул компонента, образующего дисперсную фазу, т. е. одна часть молекулы должна быть гидрофильной, другая — олеофильной.

Типичными представителями лиофильных дисперсных систем являются растворы коллоидных ПАВ (ассоциативные коллоиды) и растворы полимеров (молекулярные коллоиды). В растворах коллоидных ПАВ мицеллы (частицы) образуются вследствие ассоциации дифильных молекул. При ассоциации лиофильные части молекул ПАВ (имеющие большее сродство к растворителю) располагаются на периферии мицеллы, внутри ее находятся лиофобные части молекул. Так, в водных растворах неполярные углеводородные радикалы молекул ПАВ образуют ядро мицеллы, а полярные группы обращены к воде. В неполярных средах образуются обратные мицеллы, т. е. внутри мицеллы располагаются полярные группы.

По способности ПАВ диссоциировать в водных средах, поверхностно-активные вещества классифицируют на ионогенные и неионогенные. Ионогенные ПАВ диссоциируют в водных растворах, и их в свою очередь подразделяют на анионные (углеводородный радикал в составе аниона), катионные (с органическим катионом) и амфолитные (амфотерные). Соответствующее строение имеют двойные электрические слои мицелл, образованных разными ПАВ. Например, анионные ПАВ в воде образуют мицеллы с отрицательно заряженным ядром и положительно заряженными противоионами.

Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ является наиболее термодинамически выгодным процессом по сравнению с процессами образования истинного раствора или разделения фаз. Это обусловлено переходом углеводородной или полярной части лиофильных молекул ПАВ в подобную им по полярности фазу. Например, полярные группы молекул ПАВ обращаются к воде, поскольку они гидратированы, а углеводородные радикалы выталкиваются из водной фазы. Оба эти процесса сопровождаются выделением теплоты, что способствует уменьшению энергии Гиббса системы.

Способность ПАВ к образованию мицелл в существенной степени зависит от длины углеводородного радикала. ПАВ с небольшими углеводородными радикалами, например низшие спирты, кислоты и их соли, находятся в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии при любых

концентрациях. Такие ПАВ называют истинно растворимыми. Их применяют в качестве смачивателей, диспергаторов, вспенивателей. ПАВ, способные к мицеллообразованию в жидких средах, называются коллоидными. Они имеют большие углеводородные радикалы, от их размеров зависит значение концентрации, выше которого образуются мицеллы (критическая концентрация мицеллообразования, ККМ). Чем больше размер углеводородного радикала у ПАВ, тем меньше растворимость ПАВ в воде и тем ниже ККМ.

Между мицеллами и молекулярно-растворенными молекулами ПАВ существует динамическое равновесие

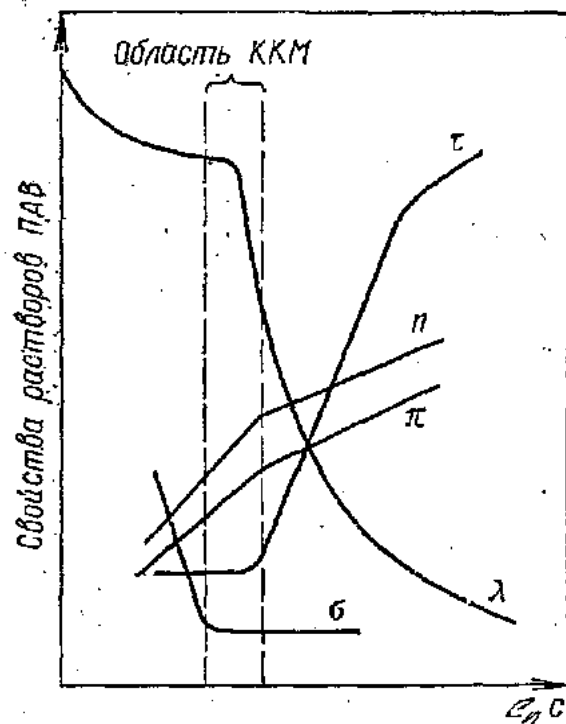


При концентрациях, незначительно превышающих - ККМ, мицеллы имеют сферическую форму. С ростом концентрации мицеллы взаимодействуют (или это происходит через стадию молекулярного раствора), образуя более крупные мицеллы цилиндрической, дискообразной, палочкообразной, пластинчатой формы. Затем могут формироваться жидкокристаллические структуры.

Коллоидные растворы ПАВ способны к солубилизации, т. е. в них резко увеличивается растворимость веществ, плохо растворимых в данном растворителе. Растворение происходит в результате внедрения молекул растворяемого вещества внутрь мицелл.

Значение ККМ уменьшается также с уменьшением гидратации (гидрофильности) противоионов. Введение электролитов (индифферентных) снижает ККМ у ионогенных ПАВ и слабо влияет на ККМ у неионогенных ПАВ. Введение неэлектролитов (органических растворителей) при наличии солубилизации приводит к повышению устойчивости мицелл, т. е. к уменьшению ККМ в водных растворах ПАВ. При отсутствии солубилизации, как правило, ККМ увеличивается за счет усиления растворяющей способности среды.

Имеется много методов определения ККМ. Все они основаны на резком изменении физико-химических свойств растворов ПАВ при переходе от молекулярного раствора к мицеллярному. На рис. показаны графики зависимости свойства — состав раствора. Концентрации ПАВ, при которых наблюдаются перегибы на графиках «свойство - состав», соответствуют ККМ.



*Цель работы:* определение критической концентрации мицеллообразования ПАВ (ККМ) по изменению поверхностного натяжения растворов ПАВ.

Сталагмометрический метод основан на определении массы капли, отрывающейся от конца вертикальной трубки сталагмометра (рис. 1) при свободном вытекании жидкости. Образование капли на отшлифованном конце капилляра обусловлено действием сил натяжения, направленных в глубину объема капли. В момент ее отрыва можно считать, что масса капли  $P_k$  равна силе поверхностного натяжения, действующей по контуру окружности капилляра с радиусом  $r$ , т.е. что  $P_k = 2\pi r \cdot \sigma_{ж}$

Масса капли определяется через число капель вытекающей жидкости  $n_{ж}$  в объеме  $V$  сталагмометра (от метки А до метки В) и массу всей жидкости в этом объеме  $P_v$ . Тогда

$$P_k = \frac{P_v}{n_{ж}} = \frac{V \cdot d_{ж} \cdot q}{n_{ж}} \quad (1)$$

где  $d_{ж}$  – плотность исследуемого раствора;

$q$  – ускорение силы тяжести.

Тогда имеем  $\frac{V \cdot d_{ж} \cdot q}{n_{ж}} = 2\pi r \cdot \sigma_{ж}$ . Из чего следует

$$\sigma_{ж} = \frac{V \cdot d_{ж} \cdot q}{n_{ж} \cdot 2\pi r}$$

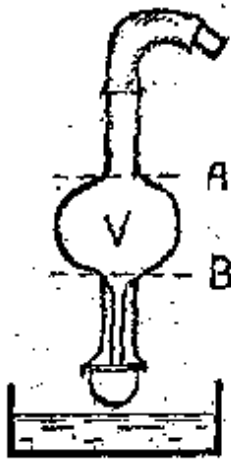


Рисунок 1 - Сталагмометр

Чтобы исключить определение радиуса капилляра и величину  $V$ , том же приборе подсчитывают число капель стандартной жидкости, поверхностное натяжение которой известно. В качестве последней используется вода, для которой

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} q}{n_{\text{ж}} \cdot 2\pi r} \quad (2)$$

Взяв отношение  $\frac{\sigma_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V \cdot d_{\text{ж}} \cdot q \cdot 2\pi r \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{V \cdot d_{\text{H}_2\text{O}} \cdot q \cdot 2\pi r \cdot n_{\text{ж}}}$ , получаем расчетную формулу

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{d_{\text{ж}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{ж}}} \quad (3)$$

Таким образом, экспериментальная часть работы сводится к определению числа капель исследуемых растворов и воды в объеме  $V$  сталагмометра. Значения  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$  при температуре опыта и плотностей берутся из справочных таблиц.

Определения числа капель для каждого испытуемого раствора проводятся до получения трех близких значений, из которых рассчитывают среднее значение.

Результаты опыта сводят в табл. 1.

№ пп	Исследуемый раствор	Концентрация, моль/л	Температура опыта, °С	$d$ , кг/м <sup>3</sup>	$n$	$n_{\text{ср}}$	$\sigma$ , н/м

$$d = \rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3$$

По полученным данным строят график зависимости  $\sigma = f(\ln c)$  и по излому кривой находят ККМ.

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ. Изотерма  $\sigma = f(\ln c_{\text{ПАВ}})$  (рис. 2) в области низких концентраций ПАВ имеет криволинейный участок, на котором в соответствии с уравнением Гиббса адсорбция  $\Gamma$  на межфазной границе возрастает с ростом концентрации. При определенной концентрации  $c_m$  криволинейный участок изотермы переходит в прямую с постоянным значением  $d\sigma/d\ln c$ , т. е. адсорбция достигает постоянного и максимального значения. В этой области на межфазной границе формируется насыщенный мономолекулярный адсорбционный слой. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ ( $c_{\text{ПАВ}} > \text{ККМ}$ ) в объеме раствора образуются мицеллы и поверхностное натяжение практически не изменяется. ККМ определяется по излому изотермы при выходе ее на участок, параллельной оси  $\ln c$ .

Измерение поверхностного натяжения позволяет определять ККМ как ионогенных, так и неионных ПАВ.

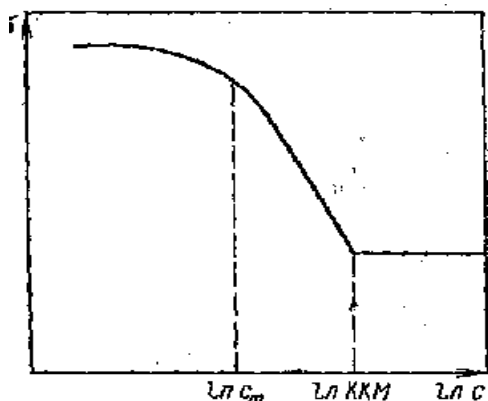


Рисунок 2 - К определению ККМ по изменению поверхностного натяжения раствора ПАВ

### Контрольные вопросы

1. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофобные и лиофильные? Чем объяснить самопроизвольное возрастание межфазной поверхности при образовании лиофильных дисперсных систем?
2. Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности дисперсной системы? Какие виды энергии сопоставляются в уравнении Ребиндера — Щукина?
3. Какие дисперсные системы относят к лиофильным? Приведите примеры таких систем. Как происходит формирование частиц, дисперсной фазы в лиофильных системах?
4. Как классифицируют поверхностно-активные вещества?
5. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называют критической концентрацией мицеллообразования?

6. Какие существуют методы определения ККМ? Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?
7. Какие факторы влияют на ККМ? Как и почему влияет длина углеводородного радикала на ККМ в разных по полярности растворителях?
8. Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах, образующихся в полярной и неполярной средах? От чего зависит форма мицелл в растворах коллоидных ПАВ?
9. Как влияет на ККМ природа полярной группы молекул ПАВ? Каково влияние добавок индифферентного электролита на ККМ, ионогенных и неионогенных ПАВ?
10. В чем проявляется взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов коллоидных ПАВ?

## Билеты

### Вариант 1

1. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофобные и лиофильные? Чем объяснить самопроизвольное возрастание межфазной поверхности при образовании лиофильных дисперсных систем?
2. Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности дисперсной системы? Какие виды энергии сопоставляются в уравнении Ребиндера — Щукина?
3. Какие дисперсные системы относят к лиофильным? Приведите примеры таких систем. Как происходит формирование частиц, дисперсной фазы в лиофильных системах?

### Вариант 2

1. Как классифицируют поверхностно-активные вещества?
2. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называют критической концентрацией мицеллообразования?
3. Какие существуют методы определения ККМ? Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?

### Вариант 3

1. Какие факторы влияют на ККМ? Как и почему влияет длина углеводородного радикала на ККМ в разных по полярности растворителях?
2. Каким образом ориентируются молекулы ПАВ в мицеллах, образующихся в полярной и неполярной средах? От чего зависит форма мицелл в растворах коллоидных ПАВ?

3. Как влияет на ККМ природа полярной группы молекул ПАВ? Каково влияние добавок индифферентного электролита на ККМ, ионогенных и неионогенных ПАВ?

#### Вариант 4

1. В чем проявляется взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов коллоидных ПАВ?
2. Какой параметр используется в качестве критерия лиофильности дисперсной системы? Какие виды энергии сопоставляются в уравнении Ребиндера — Щукина?
3. Чем отличаются коллоидные ПАВ от истинно растворимых? Что называют критической концентрацией мицеллообразования?

#### Вариант 5

1. Какие существуют методы определения ККМ? Почему при концентрациях, превышающих ККМ, поверхностное натяжение растворов ПАВ практически не изменяется?
2. Какие факторы влияют на ККМ? Как и почему влияет длина углеводородного радикала на ККМ в разных по полярности растворителях?
3. По какому признаку дисперсные системы делят на лиофобные и лиофильные? Чем объяснить самопроизвольное возрастание межфазной поверхности при образовании лиофильных дисперсных систем?

#### 3.1.3. Получение гидрозоля гидроксида железа (III) и его коагуляция растворами электролитов

Дисперсные системы - это гетерогенные системы, состоящие, как минимум, из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой. Другая фаза раздроблена и распределена в первой, ее называют дисперсной фазой.

Степень раздробленности дисперсной фазы характеризуется размером частиц или *дисперсностью* (величина, обратная размеру частиц). Чем меньше размер частиц, тем выше дисперсность.

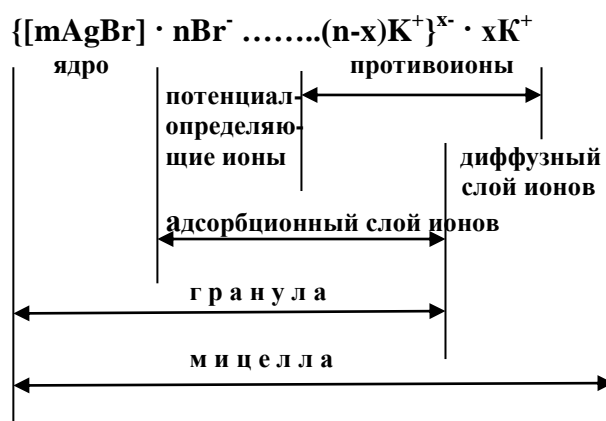
По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды дисперсные системы делятся на два класса - *лиофильные* и *лиофобные* системы. Леофильные дисперсные системы характеризуются интенсивным взаимодействием частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды, поэтому они образуются самопроизвольно. Леофобные дисперсные системы характеризуются слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды, поэтому они не могут образоваться самопроизвольно.

Дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы от  $10^{-7}$  до  $10^{-9}$  м называются *золями* или высокодисперсными системами. В зависимости от природы дисперсионной среды это могут быть гидрозоли (вода), органозоли (органические жидкости), аэрозоли (газ) и т. д.

Лиофобные гидрозоли - это дисперсные системы, образование которых сопровождается затратами энергии ( $\Delta G > 0$ ). Устойчивость гидрозолей достигается образованием на поверхности частиц дисперсной фазы защитных слоев (оболочек), состоящих из ионов-электролитов, молекул ПАВ или ВМС. Все перечисленные классы веществ могут быть использованы в качестве стабилизаторов гидрозолей.

Согласно мицеллярной теории, разработанной П.П. Веймарном, А.В. Думанским, Н.П. Песковым и др., коллоидный раствор (золь) состоит из мицелл и интермицеллярной жидкости.

Строение мицеллы можно рассмотреть на примере бромида серебра, золь которого получается конденсационным методом при взаимодействии разбавленных растворов бромида калия (в избытке) и нитрата серебра:



*Ядро* мицеллы нейтрально и состоит из  $m$  молекул бромида серебра. На поверхности ядра адсорбируются  $n$  ионов  $Br^-$ , которые являются *потенциалопределяющими*, так как обуславливают заряд гранулы. При формировании мицеллы на ядре, согласно правилу Пескова-Фаянса, адсорбируются потенциалопределяющие ионы, которые имеют общие с ядром ионы или ионные группировки. Адсорбированные потенциалопределяющие ионы притягивают из раствора ионы противоположного знака (*противоионы*), имеющиеся в избытке (в данном случае ионы  $K^+$ ). Адсорбированные ионы  $n Br^-$  вместе с  $(n - x)$  противоионами  $K^+$  образуют *адсорбционный слой*. Другая часть противоионов  $x K^+$  образуют подвижный *диффузный слой*. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется *гранулой*, в данном случае заряженной отрицательно. Гранула вместе с противоионами диффузного слоя называется *мицеллой*, она электронейтральна.

На границе фаза-среда образуется двойной электрический слой, благодаря чему коллоидная частица приобретает электрокинетический



потенциал ( $\xi$  — дзета-потенциал),  $\xi$ -потенциал электрически уравнивается диффузным слоем противоионов. Золи практически устойчивы при  $\xi$  – потенциале, равном 30 мВ.

Слипание коллоидных частиц называется коагуляцией. Она наступает при  $\xi = 0$ . Коагуляция происходит при добавлении к золю электролита или другого золя, гранулы которого имеют противоположный заряд, при нагревании. Чаще золи коагулируют под действием электролитов. Количество миллимолей электролита, которое необходимо добавить, чтобы вызвать начало коагуляции 1 литра золя, называется *порогом коагуляции*.

Порог коагуляции (коагулирующая способность) зависит от заряда иона-коагулятора. В соответствии с правилом Шульце-Гарди с увеличением заряда иона-коагулятора порог коагуляции уменьшается. Экспериментально было установлено, что значения порогов коагуляции, вызываемой электролитами с зарядами ионов-коагуляторов 1,2,3, относятся как сотни, десятки, единицы:  $\gamma_1$ :  $\gamma_2$ :  $\gamma_3 \approx 100:10:1$ . Таким образом, чем выше заряд иона электролита, тем сильнее его коагулирующая способность.

Существуют два основных способа получения дисперсных систем: *диспергирование* и *конденсация*.

*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: истирание или измельчение, если диспергируется твердая фаза; распыление, если диспергируется жидкость; барботаж, если диспергируется газовая фаза.

При получении лиофобных дисперсных систем диспергирование связано с большими затратами энергии извне. Эта энергия расходуется на преодоление межмолекулярных сил сцепления внутри одной фазы (*силы когезии*), которые имеют химическую природу.

Однако методом диспергирования очень сложно получить *высокодисперсные системы*. Это объясняется тем, что с уменьшением размеров частиц их прочность приближается к прочности идеального твердого тела и работа диспергирования (затраты энергии) резко возрастает.

Диспергирование широко применяется при измельчении руд, производстве цемента, минеральных солей и удобрений, при сжигании жидкого топлива, производстве продуктов питания (мука, сахар и т. п.) и др.

*Метод конденсации* основан на образовании частиц новой фазы в гомогенной среде (истинный раствор) в результате ассоциации молекул, атомов или ионов в условиях пересыщения. Создание таких условий (пересыщенный раствор) необходимо, чтобы образующиеся твердые или жидкие частицы не растворялись (испарялись, сублимировали). При пересыщении химический потенциал вещества в твердой (жидкой) фазе будет меньше, чем в растворе.

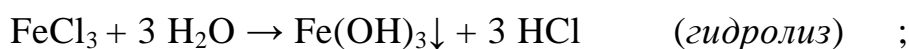
Если образование частиц новой фазы происходит на поверхности зародышей, образующихся самопроизвольно, то конденсация называется *гомогенной*; если на уже имеющихся поверхностях раздела фаз (стенках, частицах посторонних веществ) - *гетерогенной*.

Факторы, которые приводят к пересыщенному (метастабильному) состоянию, можно разделить на *физические* и *химические*.

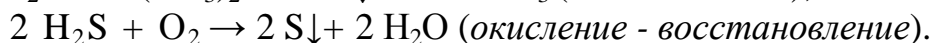
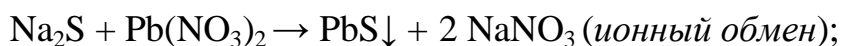
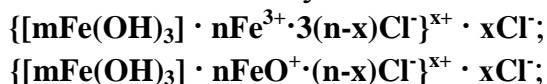
В процессах *физической конденсации* пересыщение создается изменением температуры, давления, концентрации.

*Примеры:* конденсация паров с образованием облаков, тумана, аэрозолей металлов и их оксидов (в дымах металлургических печей) и т. п.

В случае химической конденсации новая фаза также возникает в пересыщенном растворе, но последний образуется в результате протекания химической реакции (гидролиза, обмена, окисления - восстановления). Например:



Степень гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения. Возможны следующие схемы строения мицелл:



Как видно, в результате реакции должны образовываться нерастворимые соединения или газы.

**Цель работы:** получить гидрозоль гидроксида железа (III) методом конденсации и определить порог его коагуляции растворами электролитов

### **Опыт 1 Получение гидрозоля гидроксида железа (III) при гидролизе хлорида железа (III)**

В стакан, емкостью 300 см<sup>3</sup> налить 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Нагреть воду до кипения. Снять стакан с нагревательного прибора. В приготовленную воду при перемешивании стеклянной палочкой постепенно влить 10 см<sup>3</sup> 0,5 н раствора хлорида железа (III). Полученный раствор снова нагреть и кипятить в течение 1-2 минут. Сохранить для последующих опытов.

### **Опыт 2 Определение знака заряда коллоидной частицы**

Каплю раствора гидроксида железа (III) нанести на фильтровальную бумагу. Если частицы заряжены отрицательно, они следуют вместе с водой и получается большое окрашенное пятно. В случае положительно заряженной частицы в центре пятна образуется окрашенная зона, а вода расплывается намного дальше. Записать результаты определения.

### Опыт 3 Определение порога коагуляции гидрозоль (III) растворами электролитов (сульфата натрия и сульфата магния)

В четыре колбы для титрования (по две для каждого электролита) отобрать с помощью мерного цилиндра заданный объем (6...8...10...20 см<sup>3</sup>), полученного в опыте 1 золь гидроксида железа (III). Каждую колбу с раствором золь оттитровать соответственно раствором электролита сульфата натрия (2 колбы) и сульфата магния (другие две колбы) до появления мути. Муть заметна при сравнении с исходным золь и должна быть одинакова во всех четырех колбах.

Для каждого электролита рассчитать величину порога коагуляции  $\gamma$  (ммоль/л) по формуле:

$$\gamma = \frac{V_{\text{м}} \cdot C_{\text{эл}} \cdot 1000}{V_{\text{золь}}},$$

где  $V_{\text{м}}$  – средний объем раствора электролита, добавление которого вызывает помутнение раствора золь гидроксида железа (III), см<sup>3</sup>;

$C_{\text{эл}}$  – молярная концентрация добавляемого электролита, моль/л (для Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и MgSO<sub>4</sub>  $C_{\text{эл}} = 0,005$  моль/л);

$V_{\text{золь}}$  – объем отмеренного по заданию преподавателя раствора золь Fe(OH)<sub>3</sub>, см<sup>3</sup>.

Данные опыта и результаты расчетов оформить в виде таблицы:

Раствор электролита для титрования	Объем золь, см <sup>3</sup>	Концентрация электролитов, моль/л	Средний объем электролита, см <sup>3</sup>	Порог коагуляции, ммоль/л

На основании полученных значений порогов коагуляции для указанных электролитов и результатов, полученных в опыте 2, определить ион-коагулянт и указать знак заряда частиц золь гидроксида железа (III).

Сравнить полученное в опыте значение порога коагуляции гидрозоль Fe(OH)<sub>3</sub> растворами электролитов с теоретической величиной и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

#### В выводе

– написать формулу мицеллы гидроксида железа (III) и обозначить ее составные части (потенциалопределяющие ионы, противоионы, адсорбционный слой ионов, диффузный слой ионов).

Учесть, что процесс гидролиза обратим и часть хлорида железа (III) остается в растворе, поэтому ядро мицеллы состоит из  $m$  молекул  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а потенциалопределяющими ионами являются ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ;

– привести значения порогов коагуляции золя гидроксида железа (III) растворами электролитов (сульфата натрия и сульфата магния) с указанием относительной ошибки их определения.

### Контрольные вопросы

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем в соответствии с классификацией Пескова. В чем заключается различие между лиофильными и лиофобными коллоидными системами?
2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в этих системах?
3. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.
4. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?
5. Чем отличаются процессы гомогенной и гетерогенной конденсации и каковы причины возникновения метастабильного состояния в пересыщенных системах?
6. Чем определяется критический радиус зародыша новой фазы? Как можно регулировать размеры частиц лиофобных дисперсных систем, получаемых методом конденсации?
7. Какой процесс называют коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?
8. Что называют быстрой и медленной коагуляцией? Какова взаимосвязь между скоростью коагуляции и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?
9. Какие параметры дисперсной системы влияют на скорость-коагуляции частиц в соответствии с теорией Смолуховского? Чем отличаются константы скорости быстрой и медленной коагуляции?
10. Каково различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией лиофобных зольных электролитами? Как влияет заряд коагулирующего иона на порог быстрой коагуляции?
11. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?
12. Что такое расклинивающее давление и каковы причины его возникновения? Назовите составляющие расклинивающего давления.
13. Какие составляющие расклинивающего давления рассматривает теория устойчивости ДЛФО? Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия между частицами для дисперсных систем с различной

- степенью устойчивости. Каковы особенности коагуляции частиц в первом и вторичном энергетических, минимумах в соответствии с теорией ДЛФО?
14. В чем заключается сходство и различие суспензий и лиозолой?
  15. Как классифицируют эмульсии? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов прямых и обратных эмульсий?
  16. В чем заключаются особенности стабилизации пен? Какими параметрами характеризуют устойчивость пен?
  17. Как классифицируют аэрозоли? В чем причины принципиальной агрегативной неустойчивости этих систем?
  18. Приведите примеры практического использования суспензий, лиозолой, эмульсий, пен и аэрозолей.

## **Билеты**

### **Вариант 1**

1. Назовите виды устойчивости дисперсных систем в соответствии с классификацией Пескова. В чем заключается различие между лиофильными и лиофобными коллоидными системами?
2. Чем обусловлена агрегативная неустойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие процессы самопроизвольно происходят в этих системах?
3. Какими методами получают лиофобные дисперсные системы? Приведите примеры.

### **Вариант 2**

1. На что затрачивается работа при дроблении и измельчении материалов? Каким образом можно уменьшить работу измельчения и повысить дисперсность измельчаемого материала?
2. Чем отличаются процессы гомогенной и гетерогенной конденсации и каковы причины возникновения метастабильного состояния в пересыщенных системах?
3. Чем определяется критический радиус зародыша новой фазы? Как можно регулировать размеры частиц лиофобных дисперсных систем, получаемых методом конденсации?

### **Вариант 3**

1. Какой процесс называют коагуляцией? Чем завершается процесс коагуляции? Какими способами можно вызвать коагуляцию лиофобной коллоидной системы?
2. Что называют быстрой и медленной коагуляцией? Какова взаимосвязь между скоростью коагуляции и видом потенциальной кривой взаимодействия частиц?
3. Какие параметры дисперсной системы влияют на скорость-коагуляции частиц в соответствии с теорией Смолуховского? Чем отличаются константы скорости быстрой и медленной коагуляции?

#### **Вариант 4**

1. Каково различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией лиофобных золь электролитами? Как влияет заряд коагулирующего иона на порог быстрой коагуляции?
2. Действием каких факторов обеспечивается агрегативная устойчивость лиофобных дисперсных систем? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов этих систем?
3. Что такое расклинивающее давление и каковы причины его возникновения? Назовите составляющие расклинивающего давления.

#### **Вариант 5**

1. Какие составляющие расклинивающего давления рассматривает теория устойчивости ДЛФО? Приведите примеры потенциальных кри-<sup>3</sup> вых взаимодействия между частицами для дисперсных систем с различной степенью устойчивости. Каковы особенности коагуляции частиц в первом и вторичном энергетических, минимумах в соответствии с теорией ДЛФО?
2. В чем заключается сходство и различие суспензий и лиозолей?
3. Как классифицируют эмульсии? Какие вещества используют в качестве стабилизаторов прямых и обратных эмульсий?

#### **Вариант 6**

1. В чем заключаются особенности стабилизации пен? Какими параметрами характеризуют устойчивость пен?
2. Как классифицируют аэрозоли? В чем причины принципиальной агрегативной неустойчивости этих систем?
3. Приведите примеры практического использования суспензий, лиозолей, эмульсий, пен и аэрозолей.

### **3.2. Поверхностные явления**

#### **3.2.1. Исследование адсорбционного равновесия на поверхности раздела жидкость-газ**

Поверхностные явления - выражение особых свойств тонких слоев. Вещества на границе соприкосновения фаз. Эти свойства обусловлены избытком свободной энергии поверхностного слоя, особенностями его структуры и состава.

Роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика. В металлургии наиболее важны такие поверхностные явления как смачивание и адсорбция - поглощение вещества из объемной фазы поверхностным слоем жидкости или твердого тела. Так, от степени смачивания жидким металлом огнеупоров в сталеплавильных агрегатах, зависит стойкость футеровки и протекание процесса "кипения" стали; удаление из жидкой стали неметаллических включений, образующихся при ее раскислении, в значительной степени зависит от их смачивания металлом. С этим же поверхностным явлением связана эффективность защитных покрытий на металлах. Адсорбция

различных веществ на металлах и внутренних поверхностях между отдельными кристаллами (зернами) в сплавах может существенно изменять эксплуатационные свойства, влиять на характер и скорость коррозионных процессов и др.

Протекание всех поверхностных явлений связано с изменением свободной поверхностной энергии  $F$  - важнейшей термодинамической характеристики поверхности раздела фаз. Для выяснения физического смысла  $F$  рассмотрим систему жидкость-газ (рис. 1). У молекулы, находящейся в глубине жидкой фазы, равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия равна нулю. Молекула на поверхности раздела фаз испытывает не одинаковое притяжение с однородными молекулами и молекулами газа. Равнодействующая этих сил у поверхностной молекулы не равна нулю и направлена вглубь жидкой фазы.

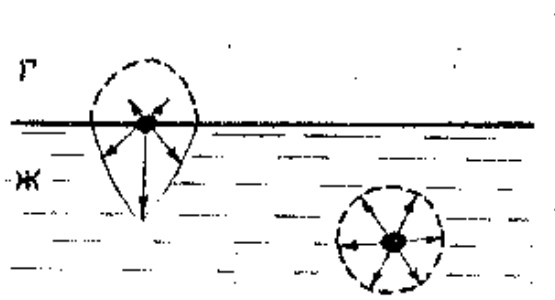


Рисунок 1 - Межмолекулярное взаимодействие внутренних и поверхностных молекул

При образовании новой поверхности часть молекул перемещается из объема жидкой фазы-в поверхностный слой, следовательно, производится работа по преодолению сил межмолекулярного взаимодействия. Именно эта работа обуславливает накопление избытка энергии в тонком слое вещества у поверхности соприкосновения фаз по сравнению с энергией вещества в объеме тела, т.е.  $F$ . Величина свободной поверхностной энергии выражается соотношением

$$F = \sigma S, \text{ кДж} \quad (1)$$

где  $\sigma$  – свободная энергия единицы поверхности, кДж/м<sup>2</sup>,  
 $S$  – площадь поверхности раздела между фазами, м<sup>2</sup>.

Мерой свободной поверхностной энергии единицы поверхности является поверхностное натяжение ( $\sigma$ ).

Так как поверхностное натяжение для поверхностей раздела жидкость-газ или жидкость-жидкость доступно измерению, а для твердых тел может быть определено на основании косвенных экспериментальных методов, его широко используют при обсуждении и количественной оценке поверхностных явлений.

## Поверхностное натяжение

На основании схемы возникновения свободной поверхностной энергии (рис. 2) и соотношения (1) можно дать определение поверхностному натяжению: это работа обратимого процесса образования единицы площади поверхности раздела фаз. В случае жидкой поверхности поверхностное натяжение правомерно рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объемах фаз. В соответствии с определениями поверхностное натяжение выражают в кДж/м<sup>2</sup> или Н/м.

Благодаря поверхностному натяжению жидкость при отсутствии внешних силовых воздействий принимает форму шара, отвечающую минимальной величине поверхности и, следовательно, наименьшему значению свободной поверхностной энергии;

Для индивидуальных жидкостей поверхностное натяжение при постоянной температуре является величиной постоянной. С повышением температуры оно линейно падает и становится равным нулю при критической температуре.

Поверхностное натяжение раствора зависит от природы растворенного вещества и от концентрации раствора.

Вещества, наличие которых в растворе понижает поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными. По отношению к воде поверхностно-активными являются многие органические соединения.

Их поверхностная активность в пределах гомологического ряда усиливается с ростом углеводородной цепи. Щелочные металлы являются поверхностно-активными по отношению к ртути, причем поверхностная активность их возрастает с увеличением ионного радиуса'. Так, внесение цезия в ртуть к. количестве тысячной доли атомного процента уменьшает поверхностное натяжение на одну треть, позволяя амальгаме проникать в весьма тонкие капилляры.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение жидкости, называются поверхностно-неактивными. Поверхностное натяжение воды, например, повышается при растворении минеральных кислот, щелочей, некоторых неорганических солей.

Поверхностное натяжение на границах жидкость-газ (пар) или жидкость-жидкость можно определить многими методами, в частности:

По массе капли, отрывающейся от конца вертикальной трубки-сталагмометра.

По величине максимального давления, необходимого для продавливания в жидкость пузырька газа.

Поверхностное натяжение на границе раздела между двумя взаимно насыщенными жидкостями, определяется по разности поверхностных натяжений этих насыщенных жидкостей на границе с их паром

$$\sigma_{A/B} = \sigma_{A(B)} - \sigma_{B(A)} \quad (2)$$



где  $\sigma_{A(B)}$  – поверхностное натяжение насыщенного раствора жидкости А жидкостью В;

$\sigma_{B(A)}$  – поверхностное натяжение насыщенного раствора жидкости В жидкостью А.

### Смачивание твердого тела жидкостью

При контакте капли жидкости с твердой поверхностью возможны три случая:

- 1) жидкость растекается по поверхности;
- 2) капля остается на поверхности в виде шарика;
- 3) капля частично растекается по поверхности, образуя с ней некоторый краевой угол ( $\Theta$ ) (рис. 2).



Рисунок 2 - Краевые углы смачивания

Если капля жидкости растекается по поверхности или образует о ней острый краевой угол, значит жидкость смачивает твердую поверхность.

Смачивание определяется молекулярными силами, действующими на поверхности и количественно характеризуется величиной краевого угла  $\Theta$ . Этот угол зависит от взаимодействий на границе трех сред - жидкой, твердой и газовой (рис. 3). Так как поверхностное натяжение действует тангенциально к поверхности раздела, то условие равновесия жидкости оводится к равенству соответствующих сил или их проекций на плоскость твердого тела в точке А, т.е.

$$\sigma_{T-Г} = \sigma_{T-Ж} + \sigma_{Ж-Г} \cos \Theta \quad (3)$$

Отсюда следует

$$\cos \Theta = (\sigma_{T-Г} - \sigma_{T-Ж}) / \sigma_{Ж-Г} \quad (4)$$

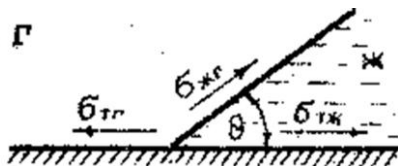


Рисунок 3 - Схема взаимодействия на границе трех сред

Величиной краевого угла  $\Theta$  оценивают лиофильность и лиофобность поверхностей по отношению к различным жидкостям. На лиофильной поверхности жидкость растекается ( $\cos \Theta > 0$ ). При частичном смачивании

( $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ ), при полном ( $\Theta \rightarrow 0^\circ$ ). На лиофобной поверхности растекание не происходит ( $\cos \Theta < 0$  и  $\Theta > 90^\circ$ )

## Адсорбция

Согласно второму закону термодинамики, устойчивое состояние системы отвечает минимальному для данных условий значению свободной энергии. Исходя из соотношения  $F = \sigma S \rightarrow \min$ , понижение свободной поверхностной энергии может осуществляться двумя путями, а именно:

- 1) За счет сокращения поверхности раздела между фазами ( $S \rightarrow \min$ )
- 2) За счет уменьшения поверхностного натяжения ( $\sigma \rightarrow \min$ )

Первый путь является термодинамической предпосылкой коагуляции дисперсной системы  $\sim$  самопроизвольного укрупнения частиц дисперсной фазы. Второй путь является термодинамической предпосылкой адсорбции самопроизвольного концентрирования вещества из объема на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое из объемной фазы - адсорбатом.

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую (хемосорбцию). Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. При хемосорбции молекулы адсорбата и адсорбента образуют химические соединения.

Физическая адсорбция - обратимый процесс: адсорбированные ранее молекулы могут отрываться от поверхности (десорбироваться) и переходить в объем граничащей фазы. При достижении адсорбционного равновесия скорости адсорбции и десорбции уравниваются. Концентрация адсорбата в объемной фазе, отвечающая адсорбционному равновесию, называется равновесной концентрацией.

Для оценки адсорбций используют количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности адсорбента. Его обозначают через  $\Gamma$  и выражают в молях/ $\text{м}^2$  или молях/ $\text{см}^2$ .

Величина  $\Gamma$  зависит от природы адсорбента и адсорбтива, от состояния поверхности, от температуры, от концентрации адсорбата в граничном объеме.

Важнейшей характеристикой адсорбционных процессов являются кривые зависимости равновесной адсорбции от концентрации (давления) адсорбата при постоянной температуре, которые называют изотермами адсорбции. На рис. 4 изображена изотерма неосложненного процесса физической адсорбции. При низких концентрациях адсорбата, когда большая часть поверхности адсорбента свободна, зависимость  $\Gamma$  от  $C$  выражена резко и носит прямолинейный характер (участок *ab*). В области средних концентраций изменение  $\Gamma$  от  $C$  замедляется, что объясняется уменьшением свободной части адсорбента. Соответствующий этой области концентраций отрезок изотермы адсорбции представляет кривую (участок *bc*). Наконец, при высоких концентрациях адсорбата достигается адсорбционное равновесие, и величина  $\Gamma$  практически не изменяется с увеличением  $C$  (кривая *cd*): произошло предельное насыщение поверхности адсорбента молекулами адсорбата ( $\Gamma = \Gamma_\infty$ ).

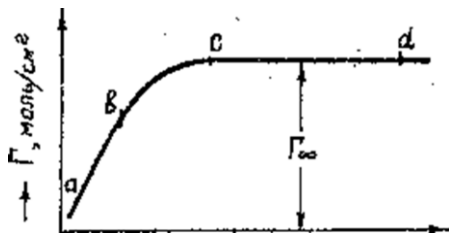


Рисунок 4 - Изотерма физической адсорбции

### Адсорбция на жидких адсорбентах

При адсорбции газов и растворенных веществ на жидких адсорбентах изотерма адсорбции описывается уравнением Гиббса

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (5)$$

где  $\Gamma$  – количество адсорбированного вещества, отнесенное к единице поверхности адсорбента, моль/м<sup>2</sup> или моль/см<sup>2</sup>;

$C$  – равновесная концентрация адсорбата в объеме граничной фазы, моль/л<sup>2</sup> или моль/л;

$R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/мольК;

$T$  – абсолютная температура, К;

$\frac{d\sigma}{dC}$  – поверхностная активность адсорбата выражает способность его понижать поверхностное натяжение при переходе из объема в поверхностный слой

Из уравнения Гиббса видно, что адсорбция тогда положительна ( $\Gamma > 0$ ), когда  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , т.е. адсорбируются поверхностно-активные вещества. Например, в расплавленной стали наблюдается положительная адсорбция бора. Концентрация этого элемента 0,1-0,2% значительно снижает поверхностное натяжение расплава.

Для поверхностно-неактивных веществ (для которых  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ ), адсорбция отрицательная ( $\Gamma < 0$ ), т.е. концентрация таких веществ в поверхностном слое меньше, чем в объеме.

Если  $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ ,  $\Gamma = 0$ .

Любая гетерогенная система обладает избыточной энергией, сосредоточенной на поверхности раздела фаз. Величина этой энергии определяется произведением поверхностного натяжения ( $\delta$ ) на площадь поверхности раздела фаз ( $S$ )

$$G_s = \sigma S \quad (6)$$

где:  $G_s$  - изобарный потенциал поверхности раздела фаз.

Общим принципом устойчивости термодинамических систем является их самопроизвольное стремление к состоянию с минимумом энергии (при данных внешних условиях). В соответствии с уравнением (6), уменьшение величины избыточной поверхностной энергии возможно как за счет сокращения поверхности раздела фаз, так и при уменьшении поверхностного натяжения (процесса адсорбции, адгезии, смачивания).

Адсорбция – самопроизвольный процесс концентрирования на поверхности фаз с большим поверхностным натяжением веществ с меньшим поверхностным натяжением.

Величину адсорбции обычно выражают двумя способами:

I. Количество поглощаемого вещества (так называемого адсорбата) в поверхностном слое  $\Gamma$ , приходящееся на единицу площади поверхности или единицу массы конденсированной фазы (адсорбента):

$$\Gamma = \frac{C_s}{S} = \frac{C_s}{m}, \text{ (моль/г)} \quad (7)$$

где:  $C_s$  – концентрация адсорбата в поверхностном слое адсорбента;

$S$  – площадь поверхности адсорбента;

$m$  – масса адсорбента.

II. Избыток адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме собственной фазы:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s - C_v}{S}, \text{ (моль/м}^2\text{)} \quad (8)$$

где:  $\Gamma_s$  – поверхностный избыток данного адсорбата на поверхности адсорбента;

$C_v$  – концентрация адсорбата в объеме его собственной фазы.

Величина адсорбции компонентов и поверхностное натяжение адсорбента (или системы в целом) связаны между собой фундаментальным уравнением Гиббса:

$$d\sigma = \sum \Gamma_i M_i \quad (9)$$

где:  $M_i$  – химические потенциалы адсорбирующихся компонентов.

При небольших концентрациях адсорбата, уравнение (9) переходит в следующее соотношение:

$$\Gamma = \frac{-C \cdot d\sigma}{RT \cdot dC} \quad (10)$$

В зависимости от способности адсорбируемых веществ понижать поверхностное натяжение данного адсорбента, они подразделяются на поверхностно-активные вещества (ПАВ,  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ ) и поверхностно-инактивные ( $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ ). В первом случае величина  $\Gamma > 0$ , т.е. адсорбируемый компонент накапливается в поверхностном слое. Во втором случае  $\Gamma < 0$ , это означает, что адсорбат переходит из поверхностного слоя в объем адсорбента.

В случае, если  $\frac{d\sigma}{dC} = 0$ ,  $\Gamma = C$  и тогда адсорбируемое вещество называют поверхностно-индифферентным, оно равномерно распределяется по объему адсорбента.

Для поверхности раздела фаз «вода-воздух» поверхностно-активными веществами являются карбоновые кислоты, спирты, амины. Молекулы этих веществ состоят из углеводородных радикалов, слабо взаимодействующих с водой и полярных, сильно гидратируемых групп (- COOH, - OH, - NH<sub>2</sub>). Кроме того, отличительной особенностью данных веществ является ограниченная растворимость в воде и низкое значение собственного поверхностного натяжения.

Примером поверхностно-инактивных веществ для системы «вода воздух» могут служить минеральные кислоты, щелочи, соли.

Такие вещества, как сахар, являются поверхностно-индифферентными.

Адсорбционные уравнения Гиббса (9, 10) обычно применяются для описания адсорбции на жидких адсорбентах. К этим процессам можно отнести и растворение газообразных, жидких и твердых веществ. В общем случае, образование раствора сопровождается уменьшением изобарного потенциала системы в целом, который включает в себе изобарный потенциал объема фазы и изобарный потенциал ее поверхности

$$\Delta G = G + \Delta G_S \quad (11)$$

При этом изменение изобарного потенциала объем фазы ( $\Delta G_S$ ) определяет возможность образования раствора, а изобарный потенциал поверхности или изменение поверхностного натяжения системы характеризует распределение растворяемого вещества между объемом растворителя и его поверхностным слоем (см. ур. 10). Изучая зависимость поверхностного натяжения от состава раствора, можно построить изотерму адсорбции Гиббса, определить величину  $\frac{d\sigma}{dC}$  (так называемую поверхностную активность адсорбата), толщину поверхностного слоя, ориентацию в нем молекул поверхностно-активных веществ.

Цель работы: Построение изотермы адсорбции поверхностно активного вещества на поверхности жидкости. Определение толщины поверхностного слоя и размера молекул ПАВ.

Ход работы:

1. По результатам измерений поверхностного натяжения растворов ПАВ различной концентрации сталагмометрическим методом построить изотерму поверхностного натяжения в координатах, поверхностное натяжение,  $\sigma \cdot 10^{-3}$  (Дж/м<sup>2</sup>) – концентрация растворов,  $C$ , (моль/л) (рис. 6).

а) Сталагмометрический метод

Сталагмометрический метод основан на определении массы капли, отрывающейся от конца вертикальной трубки сталагмометра (рис. 5) при свободном вытекании жидкости. Образование капли на отшлифованном конце

капилляра обусловлено действием сил натяжения, направленных в глубину объема капли. В момент ее отрыва можно считать, что масса капли  $P_k$  равна силе поверхностного натяжения, действующей по контуру окружности капилляра с радиусом  $r$ , т.е. что  $P_k = 2\pi r \cdot \sigma_{ж}$

Масса капли определяется через число капель вытекающей жидкости  $n_{ж}$  в объеме  $V$  сталагмометра (от метки А до метки В) и массу всей жидкости в этом объеме  $P_v$ . Тогда

$$P_k = \frac{P_v}{n_{ж}} = \frac{V \cdot d_{ж} \cdot q}{n_{ж}} \quad (12)$$

где  $d_{ж}$  – плотность исследуемого раствора;

$q$  – ускорение силы тяжести.

Тогда имеем  $\frac{V \cdot d_{ж} \cdot q}{n_{ж}} = 2\pi r \cdot \sigma_{ж}$ . Из чего следует

$$\sigma_{ж} = \frac{V \cdot d_{ж} \cdot q}{n_{ж} \cdot 2\pi r} \quad (13)$$

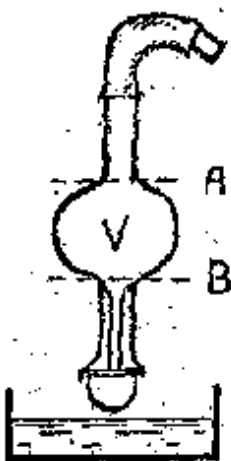


Рисунок 5 - Стагмометр

Чтобы исключить определение радиуса капилляра и величину  $V$ , том же приборе подсчитывают число капель стандартной жидкости, поверхностное натяжение которой известно. В качестве последней используется вода, для которой

$$\sigma_{H_2O} = \frac{V \cdot d_{H_2O} q}{n_{ж} \cdot 2\pi r} \quad (14)$$

Взяв отношение  $\frac{\sigma_{ж}}{\sigma_{H_2O}} = \frac{V \cdot d_{ж} \cdot q \cdot 2\pi r \cdot n_{H_2O}}{V \cdot d_{H_2O} \cdot q \cdot 2\pi r \cdot n_{ж}}$ , получаем расчетную формулу

$$\sigma_{ж} = \sigma_{H_2O} \cdot \frac{d_{ж} \cdot n_{H_2O}}{d_{H_2O} \cdot n_{ж}} \quad (15)$$

Таким образом, экспериментальная часть работы сводится к определению числа капель исследуемых растворов и воды в объеме  $V$  сталагмометра. Значения  $\sigma_{H_2O}$  при температуре опыта и плотностей берутся из справочных таблиц.

Определения числа капель для каждого испытуемого раствора проводятся до получения трех близких значений, из которых рассчитывают среднее значение.

Результаты опыта сводят в табл. 1.

№ пп	Исследуемый раствор	Концентрация, моль/л	Температура опыта, °С	$d$ , кг/м <sup>3</sup>	$n$	$n_{ср}$	$\sigma$ , Н/м

$$d = \rho_{H_2O} = \rho_{ж} = 1 \text{ г/см}^3$$

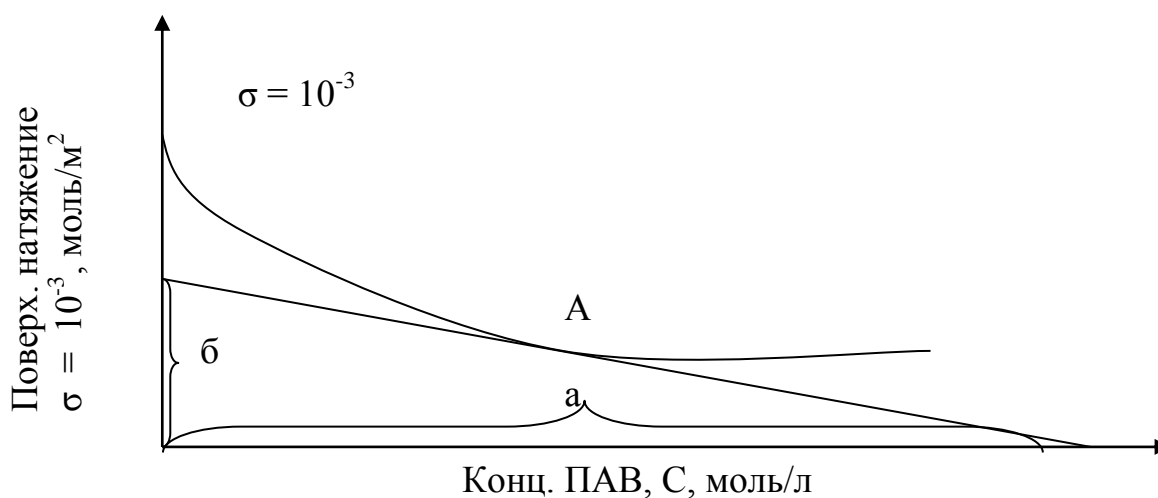


Рисунок 6 - Изотерма поверхностного натяжения р-ов ПАВ

Как было показано выше, адсорбция ( $\Gamma$ ) при  $T = \text{const}$  определяется по уравнению изотермы адсорбции Гиббса.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dc} \right)_T \quad (16)$$

где  $\Gamma$  - адсорбция по Гиббсу, моль·м<sup>-2</sup>;  $c$  - концентрация адсорбата в растворе, моль·л<sup>-1</sup>;  $R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $T$  - абсолютная температура, К;  $\sigma$  - поверхностное натяжение, Дж·м<sup>-2</sup>.

Из приведенного уравнения следует, что адсорбцию по Гиббсу можно рассчитать, если известна величина производной  $d\sigma/dc$ , которую находят графическим методом по изотерме поверхностного натяжения.

Рассмотрим изотерму поверхностного натяжения для водного раствора ПАВ (нонановая кислота) (рис. 7). Для определения величины  $d\sigma/dc$  проводят касательную к кривой в точке E, соответствующей заданной концентрации  $c_1 = 0,01$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Производную  $d\sigma/dc$  рассчитывают как:  $(d\sigma/dc)^{c_1} = \text{tg}\alpha = -\text{tg}\beta = AB/BD$ . Величину адсорбции по Гиббсу при концентрации адсорбата  $c_1$  вычисляют так:

$$\Gamma_{c_1} = \frac{c_1}{RT} \text{tg}\beta = \frac{0,01}{8,314 \cdot 293} \left( \frac{(72,00 - 69,25) \cdot 10^{-3}}{0,019 - 0,001} \right) = 5,94 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2}$$

Зная величины адсорбции ( $\Gamma_{c_1}$ ) при различных концентрациях раствора ( $c_1$ ), можно построить зависимость  $\Gamma = f(c)$  при  $T = \text{const}$ , которая называется *изотермой адсорбции по Гиббсу*

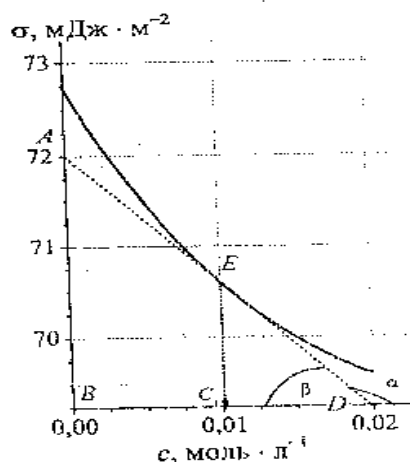


Рисунок 7 – Изотерма поверхностного натяжения водного раствора нанановой кислоты при  $T=293\text{K}$

2. По изотерме поверхностного натяжения (рис. 1) методом графического интегрирования определить поверхностную активность ПАВ –  $g = (-\frac{d\sigma}{dc})$  – для 5-7 выбранных концентраций растворов ПАВ.

Для этого в каждом случае проводят касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке, соответствующей заданной концентрации (точка A), до пересечения касательной с осью абсцисс  $\text{tg}\alpha$  будет численно равен поверхностной активности ПАВ.

$$\text{tg}\alpha = g = -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\sigma}{a}$$

Отрезки  $a$  и  $\sigma$  берутся в единицах, отложенных на осях.



Полученные данные заносят в табл. 2.

Таблица 1

№ пп	Концентрация растворов ПАВ, $C \cdot 10^{-2}$ моль/л	Поверхностная активность, $g = \frac{d\sigma}{dC}$	Адсорбция, $\Gamma$ , моль/м <sup>2</sup>

- По формуле (10) рассчитывают величины адсорбции  $\Gamma$  для всех выбранных концентраций и заносят их в таблицу 2.
- По полученным данным адсорбции ПАВ построить изотерму адсорбции в координатах – адсорбция ПАВ,  $\Gamma$  (моль/ м<sup>2</sup>) – концентрация раствора ПАВ,  $C$  (моль/л) (рис. 8) и определить адсорбцию ПАВ при .....  $\Gamma_{\infty}$

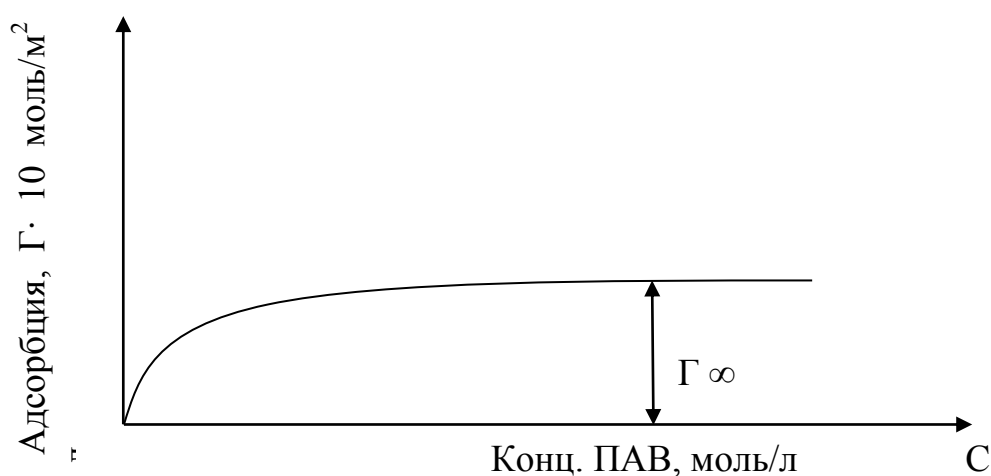


Рисунок 8 - Изотерма адсорбции ПАВ

- Рассчитать площадь, занимаемую одной молекулой адсорбата по формуле (4):

$$S_C = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\infty}} \text{ (м}^2\text{/молекула)} \quad (17)$$

где:  $N_A$  – число Авогадро,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

- Рассчитать толщину адсорбционного слоя  $\delta$  по формуле:

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M_{\text{ПАВ}}}{\rho_B} \text{ (м)} \quad (18)$$

где:  $M_{\text{ПАВ}}$  – молекулярная масса адсорбата (кг/моль);

$\rho_B$  – плотность адсорбата (кг/м<sup>3</sup>).

При использовании в качестве ПАВ – амилового спирта  $C_5H_{11}OH$  –

$M(C_5H_{11}OH) = 88 \cdot 10^{-3}$  кг/моль

$\rho(C_5H_{11}OH) = 0,813 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>

## Контрольные вопросы

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение и взаимосвязь между ними.
2. Адсорбция. Измерение адсорбции.
3. Способы выражения адсорбции.
4. Адсорбционное уравнение Гиббса и его анализ.
5. Поверхностно-активные (ПАВ) и поверхностно-инактивные вещества (ин. ПАВ), их строение и адсорбция.
6. Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных и поверхностно-инактивных и поверхностно-индифферентных веществ.
7. Методика определения поверхностного натяжения растворов сталагмометрическим методом.
8. Методика определения поверхностного натяжения растворов методом максимального давления пузырька.
9. Методика расчета поверхностного натяжения растворов в сталагмометрическом методе.
10. Методика расчета поверхностного натяжения растворов в методе максимального давления пузырька.
11. Методика построения изотермы поверхностного натяжения растворов и расчета поверхностной активности.
12. Методика расчета адсорбции ПАВ и построение изотермы адсорбции. Расчет площади, занимаемой молекулой адсорбата и толщины адсорбционного слоя.
13. Рассчитайте поверхностное натяжение воды  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ , если при истечении из сталагмометра 5 мл воды образовалось 30,8 капель. Диаметр капилляра сталагмометра 0,7 мм. Плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$ .  
Ответ:  $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .
14. Рассчитайте поверхностное натяжение раствора ПАВ, если при истечении из сталагмометра равного объема воды и раствора ПАВ образовалось соответственно 28 и 47 капель. Плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$ , плотность раствора  $\rho_{\text{раств.}} = 1,03 \text{ г/см}^3$ . Поверхностное натяжение воды  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .
15. Определить поверхностное натяжение раствора ПАВ, если среднее значение разностей уровней манометра составляет для воды  $h_{\text{H}_2\text{O}} = 9 \text{ мм}$ , для раствора ПАВ  $h_{\text{р-ра}} = 7 \text{ мм}$ . Поверхностное натяжение воды  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .  
Ответ:  $\sigma_{\text{р-ра}} = 56,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ .
16. По данным определения поверхностного натяжения раствора ПАВ различной концентрации (табл. 1) построить изотерму поверхностного натяжения раствора и рассчитать поверхностную активность ПАВ  $\frac{d\sigma}{dc}$  при  $C_{\text{ПАВ}} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ .

Табл.1

$C_{\text{ПАВ}} = 10^{-2}$ моль/л	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	14,0	18,0	22,0
$\sigma = 10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup>	72,8	67,8	64,3	62,0	60,4	59,3	57,6	56,8	56,1

Ответ:  $\frac{d\sigma}{dc} = 9,25 \cdot 10^{-2}$

17. Исходя из изотермы поверхностного натяжения (рис.1) определите поверхностную активность ПАВ ( $\frac{d\sigma}{dc}$ ) при концентрации раствора  $C_{\text{р-ра}} = 4 \cdot 10^{-4}$  моль/л и рассчитайте величину адсорбции ПАВ для этой концентрации при стандартных условиях.

Ответ:  $\Gamma = 2,4 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

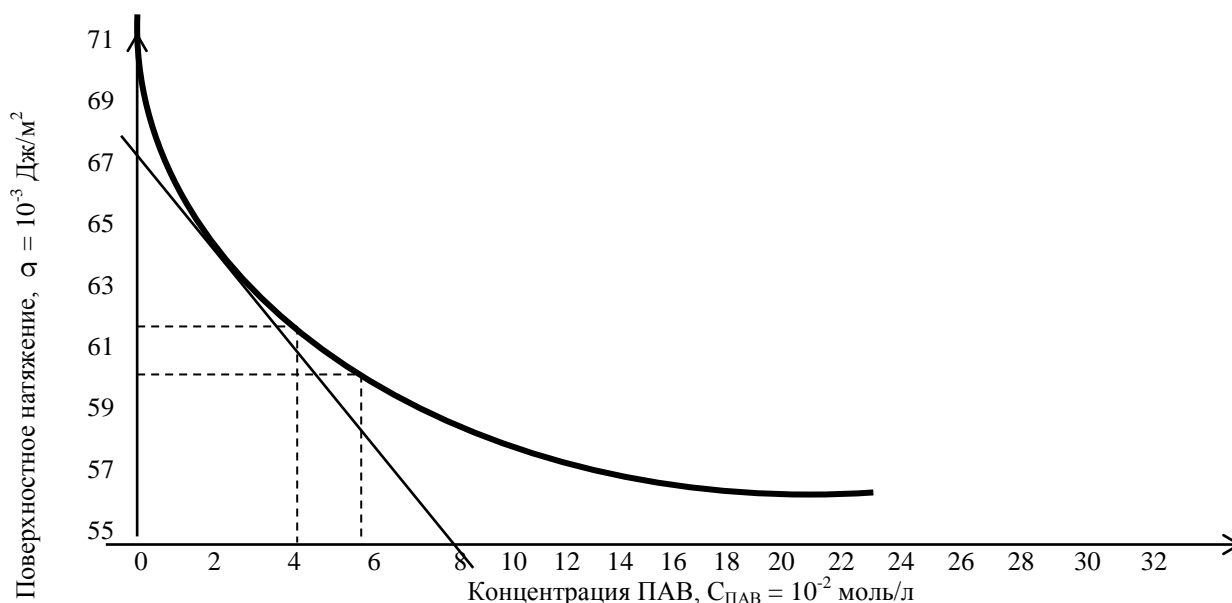


Рис. 1 Изотерма поверхностного натяжения.

18. По данным расчета адсорбции ПАВ (табл.2) постройте изотерму адсорбции амилового спирта  $C_5P_{11}OH$  и рассчитайте площадь молекулы спирта и толщину адсорбционного слоя, если плотность амилового спирта  $\rho_c = 0,83 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 2

$C \cdot 10^{-4}$ моль/л	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$\Gamma \cdot 10^6$ моль/м <sup>2</sup>	2,6	5,1	7,2	9,2	10,5	11,4	11,9	12,1	12,1	12,1

Ответ:  $S = 1,39 \cdot 10^{-19}$  м<sup>2</sup>  
 $\delta = 1,3 \cdot 10^{-9}$  м.

## Билеты

### Вариант 1

1. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение и взаимосвязь между ними.
2. Методика расчета адсорбции ПАВ и построение изотермы адсорбции. Расчет площади, занимаемой молекулой адсорбата и толщины адсорбционного слоя.
3. Определить поверхностное натяжение раствора ПАВ, если среднее значение разностей уровней манометра составляет: для воды  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 9$  мм, для раствора ПАВ  $\eta = 7$  мм. Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3}$  Дж/м.

### Вариант 2

1. Адсорбция. Измерение адсорбции.
2. Методика построения изотермы поверхностного натяжения растворов и расчета поверхностной активности.
3. Рассчитать поверхностное натяжение воды  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ , если при истечении из сталагмометра 5 мл воды образовалось 30,8 капель. Диаметр капилляра сталагмометра 0,7 мм. Плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/см<sup>3</sup>.

### Вариант 3

1. Способы выражения адсорбции.
2. Методика расчета поверхностного натяжения растворов в методе максимального давления пузырька.
3. Рассчитать поверхностное натяжение раствора ПАВ, если при истечении из сталагмометра равного объема воды и раствора ПАВ, образовалось соответственно 28 и 47 капель. Плотность воды  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/см<sup>3</sup>. Плотность раствора  $\rho_{\text{ж}} = 1,03$  г/см<sup>3</sup>. Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3}$  Дж/м.

### Вариант 4

1. Адсорбционное уравнение Гиббса и его анализ.
2. Методика расчета поверхностного натяжения растворов в сталагмометрическом методе.
3. По данным поверхностного натяжения раствора ПАВ различной концентрации (табл. 1) построить изотерму поверхностного натяжения раствора и рассчитать поверхностную активность ПАВ  $d\sigma/dC$  при  $C_{\text{ПАВ}} = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

$C, 10^{-2}$ моль/л	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	14,0	18,0	22,0
$\sigma, 10^{-3}$ моль/л	72,8	67,8	64,3	62,0	60,4	59,3	57,6	56,8	56,1

### Вариант 5

1. Изотермы поверхностного натяжения для поверхностно-активных, поверхностно-инактивных и поверхностно-индифферентных веществ.
2. Методика определения поверхностного натяжения растворов сталагмометрическим методом.
3. По данным расчета адсорбции ПАВ (табл. 2) построить изотерму адсорбции амилового спирта  $C_5H_{11}OH$  и рассчитать площадь молекулы спирта и толщину адсорбционного слоя, если плотность амилового  $\rho_{сп} = 0,813 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

$C, 10^{-4}$ моль/л	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$\sigma, 10^{-6}$ моль/л	2,6	5,1	7,2	9,2	10,5	11,4	11,9	12,1	12,1	12,3

#### 3.2.2. Адсорбция на твердых адсорбентах

Поскольку поверхностное натяжение твердых тел непосредственно измерить нельзя, для описания изотермы адсорбции часто используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = \beta c^n \quad (1)$$

где  $x$  – количество адсорбированного вещества, моль;  
 $m$  – масса адсорбента, кг.

$$\frac{x}{m} = \Gamma \text{ моль/кг}$$

$c$  – равновесная концентрация адсорбата, моль/м<sup>3</sup> или моль/л;  
 $\beta$  и  $n$  – эмпирические константы.

Уравнение Фрейндлиха, как уравнение кривой, описывает не всю изотерму адсорбции, а только параболический участок ее для области средних концентраций адсорбата в объеме.

Константа  $\beta$  представляет собою количество вещества, адсорбированного единицей массы адсорбента при равновесной концентрации адсорбата, равной 1 моль/м<sup>3</sup>. Константу  $n$  можно рассматривать, как степень приближения параболической зависимости  $\Gamma$  от  $C$  к прямолинейной. Следовательно, величина этой константы может колебаться в пределах от 0 до 1.

Эмпирические константы уравнения Фрейндлиха дают возможность количественно характеризовать процесс адсорбции, а также сравнивать адсорбционную активность различных адсорбентов по отношению к определенным веществам.

Для нахождения констант  $\beta$  и  $n$  уравнение Фрейндлиха логарифмируют

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + n \lg c \quad (1)$$

Построив график в координатах  $\lg \frac{x}{m}$  (рис. 1), получают прямую, отсекающую на оси ординат отрезок  $OA$ , равный  $\lg \beta$ , с углом наклона к оси абсцисс  $\alpha$ . Из равенств  $\operatorname{tg} \alpha = n$  и  $OA = \lg \beta$  рассчитывают  $\beta$  и  $n$ .

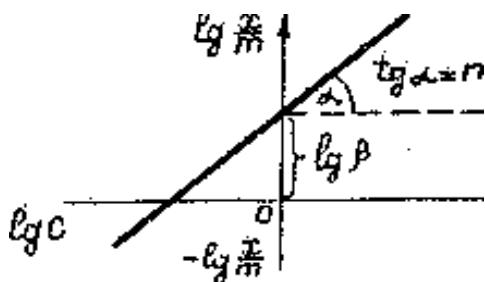


Рисунок 1 – График для определения эмпирических констант  $\beta$  и  $n$

Цель работы: Построение изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Определение эмпирических констант  $\beta$  и  $n$  уравнения Фрейндлиха.

Экспериментальная часть:

1. Разбавлением 2 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  готовят шесть растворов, концентрации, объемы которых указаны в табл. 1

Таблица 1

№ колбы	1	2	3	4	5	6
Количество мл р-ра	150	150	150	125	110	105
Концентрация р-ра, моль/л	0,012	0,025	0,050	0,10	0,200	0,400

2. Устанавливают точное значение концентраций исходных растворов  $C_0$  титрованием проб 0,1 н  $\text{NaOH}$  в присутствии фенолфталеина. Пробы для титрования отбирают в таких количествах, чтобы в каждой колбе осталось по 100 мл раствора. Результаты титрования заносят в табл. 2.

Таблица 2

№ колбы	Объем пробы, мл	Объем 0,1 н $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование пробы, мл		Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/л	
		до адсорбции	после адсорбции	исходная	равновесная
1	50				
2	50				
3	50				
4	25				
5	10				
6	5				

3. В каждую колбу вносят по 3 г угля (адсорбент). Уголь взвешивают на технических весах непосредственно перед внесением его в раствор уксусной кислоты (адсорбат). Содержимое колб тщательно взбалтывают в течение 15 мин.

4. Устанавливают равновесную концентрацию  $C$  для каждого раствора. Для этого растворы отфильтровывают, отбросив первые порции фильтра, затем из каждой колбы отбирают пробы в том же объеме, что и из исходного раствора и титруют их 0,1 н NaOH в присутствии фенолфталеина. Результаты и этого титрования заносят в табл. 2.

5. Количество адсорбированной углем уксусной кислоты  $x$  рассчитывают в каждом случае по убыли концентрации раствора до и после адсорбации

$$x = (c_0 - c) \cdot v$$

где  $v$  - объем раствора, равный 100 мл, из которого происходила адсорбция/

Экспериментальные данные сводятся в табл. 3.

Таблица 3

№ Колбы N	Исходная кон- центрация $c_0$ , моль/л	Равновесная кон- центрация $c$ , моль/л	$\frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c)v}{m}$ , моль/л	$\lg C$	$\lg \frac{x}{m}$
--------------	--	---	--	---------	-------------------

Строят изотерму адсорбция, откладывая по оси абсцисс значения  $\frac{x}{m}$  равновесных концентраций  $C$ , по оси ординат значения  $\frac{x}{m}$ .

По графику в координатах  $\lg \frac{x}{m}$  -  $\lg C$  определяют эмпирические константы уравнения Фрейндлиха  $\beta$  и  $n$ .

### Контрольные вопросы

1. Адсорбция, виды адсорбции.
2. Изотерма физической адсорбции и ее анализ.
3. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха и его анализ.
4. Эмпирические константы  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха и их физический смысл.
5. Методика графического определения констант  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха.
6. Методика расчета и приготовления растворов уксусной кислоты заданной концентрации.
7. Методика определения и расчета исходных и равновесных (после адсорбции) концентраций растворов уксусной кислоты.

8. Методика проведения опытов по изучению удельной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
9. Методика расчета удельной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
10. Методика построения изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
11. Какой объем 2Н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  необходимо взять для приготовления 150 мл 0,025Н раствора  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ?  
 Ответ:  $V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,875$  мл.
12. На титрование 5 мл раствора уксусной кислоты затрачено 2,3 мл 0,1 Н раствора КСН.  
 Рассчитать концентрацию уксусной кислоты.  
 Ответ:  $C_{\text{эк}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,046$  моль/л
13. К 100 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией  $C = 0,05$  моль/л добавили 3 г активированного угля. Равновесная концентрация кислоты после адсорбции составила  $C = 0,024$  моль/л. Определить удельную адсорбцию уксусной кислоты ( $\chi/m$ ) на активированном угле.  
 Ответ:  $\chi/m = 0,99$  моль/кг.
14. По экспериментальным данным, полученным при изучении адсорбции бензойной кислоты из раствора, построить график в координатах  $\lg \chi/m = \lg C$ .

$C$ , моль/л	0,006	0,025	0,053	0,118
$\chi/m$ , моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

15. На основании приведенных в таблице данных построить график в координатах  $\lg \chi/m = \lg C$  и определить константы  $\beta$  и  $n$  уравнения Фрейндлиха.

$C$ , моль/л	0,006	0,025	0,053	0,118
$\lg C$	-2,22	-1,6	-1,28	-0,93
$\lg \chi/m$	-0,36	-0,11	0,02	0,16

Ответ:  $\beta = 3,4$ ;  $n = 0,4$

## Билеты

### Вариант 1

1. Адсорбция. Виды адсорбции.
2. Методика расчета и приготовления растворов уксусной кислоты заданной концентрации.
3. По экспериментальным данным, полученным при изучении адсорбции бензойной кислоты из раствора, построить график в координатах  $\lg \chi/m - \lg C$  и определить энергетические константы.

$C$ , моль/л	0,006	0,025	0,053	0,118
$\chi/m$ , моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44



### Вариант 2

1. Изотерма физической адсорбции и ее анализ.
2. Методика определения и расчета исходных и равновесных (после адсорбции) концентраций растворов уксусной кислоты.
3. На основании приведенных в таблице данных построить график в координатах  $\lg x/m - \lg C$  и определить константы  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха.

C, моль/л	0,006	0,025	0,053	0,118
$\lg C$	-2,22	-1,60	-1,28	+0,93
$\lg x/m$	-0,36	-0,11	+0,02	+0,16

### Вариант 3

1. Адсорбционное уравнение Фрейндлиха и его анализ.
2. Методика проведения опыта по изучению удельной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
3. Какой объем 2н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  необходимо взять для приготовления 150 мл 0,025н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ?

### Вариант 4

1. Эмпирические константы  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха и их физический смысл.
2. Методика построения изотермы адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
3. К 100 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией  $C=0,05$  моль/л добавили 3 г активированного угля. Равновесная концентрация кислоты после адсорбции составила  $C=0,0204$  моль/л. Определить удельную адсорбцию уксусной кислоты  $x/m$  на активированном угле.

### Вариант 5

1. Методика графического определения констант  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха.
2. Методика расчета удельной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
3. На титрование 5 мл раствора уксусной кислоты затрачено 2,3 мл 0,1н раствора КОН. Рассчитать концентрацию уксусной кислоты.

### Вариант 6

4. Методика графического определения констант  $\beta$  и  $n$  в уравнении Фрейндлиха.
5. Методика расчета удельной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.
6. На титрование 5 мл раствора уксусной кислоты затрачено 2,3 мл 0,1н раствора КОН. Рассчитать концентрацию уксусной кислоты.

#### 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
$H_3B^{+3}O_3$	ортоборная	$BO_3^{3-}$	ортоборат
$HB^{+3}O_2$	метаборная	$BO_2^{-}$	метаборат
$H_2C^{+4}O_3$	угольная	$CO_3^{2-}$	карбонат
$H_2C^{+4}O_3$	угольная	$HCO_3^{-}$	гидрокарбонат
$H_2Si^{+4}O_3$	метакремниевая	$SiO_3^{2-}$	метасиликат
$H_4Si^{+4}O_4$	ортокремниевая	$SiO_4^{4-}$	ортосиликат
$HNO_3^{+5}$	азотная	$NO_3^{-}$	нитрат
$HNO_2^{+3}$	азотистая	$NO_2^{-}$	нитрит
$H_3PO_4^{+5}$	ортофосфорная	$PO_4^{3-}$	ортофосфат
$H_3PO_4^{+5}$	ортофосфорная	$HPO_4^{2-}$	гидроортофосфат
$H_3PO_4^{+5}$	ортофосфорная	$H_2PO_4^{-}$	дигидроортофосфат
$HPO_3^{+5}$	метафосфорная	$PO_3^{-}$	метафосфат
$H_2SO_4^{+6}$	серная	$SO_4^{2-}$	сульфат
$H_2SO_4^{+6}$	серная	$HSO_4^{-}$	гидросульфат
$H_2SO_3^{+4}$	сернистая	$SO_3^{2-}$	сульфит
$H_2SO_3^{+4}$	сернистая	$HSO_3^{-}$	гидросульфит
$HF$	фтороводородная	$F^{-}$	фторид
$HCl$	хлороводородная	$Cl^{-}$	хлорид

HBr	бромоводородная	Br <sup>-</sup>	бромид
HI	иодоводородная	I <sup>-</sup>	иодид
H <sub>2</sub> S	сероводородная	S <sup>2-</sup>	сульфид
H <sub>2</sub> S	сероводородная	HS <sup>-</sup>	гидросульфид

## ОСНОВАНИЯ И КАТИОНЫ

Формула основания	Название основания	Формула катиона	Название катиона
Be(OH) <sub>2</sub>	гидроксид бериллия	Be <sup>2+</sup>	бериллий
Be(OH) <sub>2</sub>	гидроксид бериллия	BeOH <sup>+</sup>	гидроксобериллий
Mg(OH) <sub>2</sub>	гидроксид магния	Mg <sup>2+</sup>	магний
Mg(OH) <sub>2</sub>	гидроксид магния	MgOH <sup>+</sup>	гидроксомагний
Fe(OH) <sub>2</sub>	гидроксид железа (II)	Fe <sup>2+</sup>	железо (II)
Fe(OH) <sub>2</sub>	гидроксид железа (II)	FeOH <sup>+</sup>	гидроксожелезо (II)
Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа (III)	Fe <sup>3+</sup>	железо (III)
Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа (III)	Fe(OH) <sup>2+</sup>	гидроксожелезо (III)
Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа (III)	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	дигидроксожелезо (III)
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	Al <sup>3+</sup>	алюминий
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	AlOH <sup>+</sup>	гидроксоалюминий
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	дигидроксоалюминий
Zn(OH) <sub>2</sub>	гидроксид цинка	Zn <sup>2+</sup>	цинк
Zn(OH) <sub>2</sub>	гидроксид цинка	ZnOH <sup>+</sup>	гидроксоцинк
Cr(OH) <sub>3</sub>	гидроксид хрома (III)	Cr <sup>3+</sup>	хром (III)
Cr(OH) <sub>3</sub>	гидроксид хрома (III)	CrOH <sup>2+</sup>	гидроксохром (III)
Cr(OH) <sub>3</sub>	гидроксид хрома (III)	Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	дигидроксохром (III)
Ni(OH) <sub>2</sub>	гидроксид никеля (II)	Ni <sup>2+</sup>	никель (II)
Ni(OH) <sub>2</sub>	гидроксид никеля (II)	NiOH <sup>+</sup>	гидроксоникель (II)
Co(OH) <sub>2</sub>	гидроксид кобальта (II)	Co <sup>2+</sup>	кобальт (II)
Co(OH) <sub>2</sub>	гидроксид кобальта (II)	CoOH <sup>+</sup>	гидроксокобальт (II)
Cu(OH) <sub>2</sub>	гидроксид меди (II)	Cu <sup>2+</sup>	медь (II)
Cu(OH) <sub>2</sub>	гидроксид меди (II)	CuOH <sup>+</sup>	гидроксомедь (II)

## КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25<sup>0</sup>С

### КИСЛОТЫ

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	4·10 <sup>-4</sup>		
Борная (орто)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,8·10 <sup>-10</sup>	5,8·10 <sup>-13</sup>	1,6·10 <sup>-14</sup>
Иодноватая	HIO <sub>3</sub>	1,7·10 <sup>-1</sup>		
Кремниевая (орто)	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	2,0·10 <sup>-10</sup>	2,0·10 <sup>-12</sup>	1,0·10 <sup>-14</sup>
Кремниевая (мета)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,2·10 <sup>-10</sup>	1,6·10 <sup>-12</sup>	
Мышьяковая (орто)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	6,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-7</sup>	3,9·10 <sup>-12</sup>
Мышьяковистая (орто)	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	6,0·10 <sup>-10</sup>	1,7·10 <sup>-14</sup>	
Фтороводородная	HF	6,8·10 <sup>-4</sup>		
Селенистая	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	3,5·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>-8</sup>	
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,6·10 <sup>-2</sup>	6,3·10 <sup>-8</sup>	
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	6,0·10 <sup>-8</sup>	1,0·10 <sup>-14</sup>	

Цианистоводородная	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$		
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Фосфористая	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	
Фосфорная (орто)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	
Селеноводородная	H <sub>2</sub> Se	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	
Муравьиная	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Хлорноватистая	HOCl	$5,0 \cdot 10^{-8}$		
Бромноватистая	HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$		

#### ОСНОВАНИЯ

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ	Al(OH) <sub>3</sub>			$1,4 \cdot 10^{-9}$
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>		$1,3 \cdot 10^{-4}$	
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>		$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-12}$
ГИДРОКСИД КАДМИЯ	Cd(OH) <sub>2</sub>		$5,0 \cdot 10^{-3}$	
ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА	Co(OH) <sub>2</sub>		$4,0 \cdot 10^{-5}$	
ГИДРОКСИД МАГНИЯ	Mg(OH) <sub>2</sub>		$2,5 \cdot 10^{-3}$	
ГИДРОКСИД МАРГАНЦА	Mn(OH) <sub>2</sub>		$5,0 \cdot 10^{-4}$	
ГИДРОКСИД МЕДИ (II)	Cu(OH) <sub>2</sub>		$3,4 \cdot 10^{-7}$	
ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ	Ni(OH) <sub>2</sub>		$2,5 \cdot 10^{-5}$	
ГИДРОКСИД ХРОМА (III)	Cr(OH) <sub>3</sub>			$1,02 \cdot 10^{-10}$
ГИДРОКСИД ЦИНКА	Zn(OH) <sub>2</sub>		$4,0 \cdot 10^{-5}$	
ГИДРОКСИД СВИНЦА	Pb(OH) <sub>2</sub>	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	
ГИДРОКСИД АММОНИЯ	NH <sub>4</sub> OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		

#### 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.**

<b>ЭЛЕКТРОД</b>	<b>ПОТЕНЦИАЛ, <math>\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0</math></b>
Li <sup>+</sup> / Li	-3,02
Rb <sup>+</sup> / Rb	-2,99
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,92
K <sup>+</sup> / K	-2,92
Ba <sup>2+</sup> / Ba	-2,90
Sr <sup>2+</sup> / Sr	-2,89
Ca <sup>2+</sup> / Ca	-2,87
Na <sup>+</sup> / Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> / Mg	-2,34
Be <sup>2+</sup> /Be	- 1,85
Al <sup>3+</sup> / Al	-1,67
Ti <sup>2+</sup> / Ti	-1,63
Mn <sup>2+</sup> / Mn	-1,18
Zn <sup>2+</sup> / Zn	-0,76
Cr <sup>3+</sup> / Cr	-0,74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	-0,44
Cd <sup>2+</sup> / Cd	-0,40
Co <sup>2+</sup> / Co	-0,28
Ni <sup>2+</sup> / Ni	-0,26
Sn <sup>2+</sup> / Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> / Pb	-0,13
<b>2H<sup>+</sup>/ H<sub>2</sub></b>	<b>0,00</b>
Sb <sup>3+</sup> / Sb	+0,20
Bi <sup>3+</sup> / Bi	+0,21
Cu <sup>2+</sup> / Cu	+0,34
Ag <sup>+</sup> / Ag	+0,80
Hg <sup>2+</sup> / Hg	+0,86
Pd <sup>2+</sup> / Pd	+0,99
Pt <sup>2+</sup> / Pt	+1,20
Au <sup>3+</sup> / Au	+1,45

**СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРОЦЕССОВ**

<b>Электродный процесс.</b>	<b><math>\varphi^0, \text{В}</math></b>
<b>F<sub>2</sub> + 2e = 2F<sup>-</sup></b>	<b>2.87</b>
<b>Cl<sub>2</sub> + 2e = 2Cl<sup>-</sup></b>	<b>1.36</b>
<b>Br<sub>2</sub> + 2e = 2Br<sup>-</sup></b>	<b>1.07</b>
<b>I<sub>2</sub> + 2e = 2I<sup>-</sup></b>	<b>0.54</b>
<b>Fe<sup>+3</sup> + e = Fe<sup>+2</sup></b>	<b>0.77</b>
<b>Co<sup>+3</sup> + e = Co<sup>+2</sup></b>	<b>1.81</b>
<b>Sn<sup>+4</sup> + 2e = Sn<sup>+2</sup></b>	<b>0.15</b>
<b>Pb<sup>+4</sup> + 2e = Pb<sup>+2</sup></b>	<b>1.69</b>
<b>Cu<sup>+2</sup> + 1e = Cu<sup>+1</sup></b>	<b>0.15</b>
<b>Hg<sub>2</sub><sup>+2</sup> + 2e = 2Hg</b>	<b>0.79</b>

Стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^0(298K)$ , энтропии  $S^0(298K)$  и энергии Гиббса образования  $\Delta_f G(298K)$  некоторых веществ, при 298K (25°C).

Вещество	$\Delta_f H^0(298K)$ кДж/моль	$S^0(298K)$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^0(298K)$ кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^0(298K)$ кДж/моль	$S^0(298K)$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^0(298K)$ кДж/моль
Ag <sup>+</sup> (р)	105,6	72,8	77,1	KCl (к.)	- 435,9	82,6	- 408,0
Ag (к.)	0	42,7	0	KClO <sub>3</sub> (к.)	- 391,2	143,0	- 289,9
Ag <sub>2</sub> O (к.)	-30,56	121,7	- 11,3	Mg (к.)	0	32,7	0
Al <sup>3+</sup> (р.)	-524,7	-301	- 481,2	MgCl <sub>2</sub> (к.)	- 641,1	89,9	- 591,6
Al (к.)	0	28,35	0	MgCO <sub>3</sub> (к)	- 1113	65,7	-103
AlCl <sub>3</sub> (к.)	- 704,2	109	- 628	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	- 790	164	
Al(OH) <sub>3</sub>	- 1313,64	76,0	- 1145,3	MgO (к.)	- 601,8	26,9	- 569,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 1676,0	50,9	- 1582,0	Mn (к.)	0	32	
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (к.)	- 722,72	96,14	- 492,5	MnCl <sub>2</sub> (к)	-481,2	118,2	-440,9
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	- 3442,0	239	- 3091,9	MnO (к.)	-384,93	61,5	- 362,82
AlF <sub>3</sub> (к.)	- 1510,0	66,48	- 1432,0	MnO <sub>2</sub> (к.)	- 521,5	53,1	-466,7
Ba <sup>2+</sup> (р)	- 538,4	13	- 560,7	Mo (к.)	0	28,6	0
Ba (к.)	0	9,6	0	MoO <sub>3</sub> (к.)	- 745,2	77,74	-668,1
BaO	- 558,6	70,3	- 528,4	N <sub>2</sub> (г.)	0	200	0
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	- 991	214	- 795	NO (г.)	90,3	210,6	86,6
C	0	5,74	0	NO <sub>2</sub> (г.)	33,5	240,2	51,5
C (алмаз)	1,828	2,36	2,833	N <sub>2</sub> O (г.)	82,0	220,0	104,1
CH <sub>4</sub> (г.)	- 74,9	186,2	- 50,8	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г.)	83,3	307,0	140,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.)	226,8	200,8	209,2	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж.)	19,06	209,3	98,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.)	52,28	219,4	68,1	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	42,7	178,2	114,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	- 84,7	229,5	- 32,9	NH <sub>3</sub> (г.)	- 46,2	192,6	- 16,7
CO (г.)	- 110,5	197,5	- 137,1	NH <sub>4</sub> Cl (к.)	- 315,4	94,6	- 203,2
CO <sub>2</sub> (г.)	- 393,5	213,7	- 394,4	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (к.)	- 365,4	151,0	- 183,8
Ca <sup>2+</sup> (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 <sub>2</sub> (к)	- 796,0	114,0	-750	Na <sub>2</sub> O (к.)	- 416	75,3	- 377,1
Ca(OH) <sub>2</sub>	- 986,6	76,1	- 896,8	NaOH (к.)	- 426,6	64,2	- 376,2
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-4096,4	240,9	-3845,6	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (к.)	- 2849,7	214,6	-2551,5
CaCO <sub>3</sub> (к.)	- 1207,0	93,0	- 1127,7	Ni (к.)	0	29,9	0
CaF <sub>2</sub> (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) <sub>2</sub> (к.)	-543,5	81,6	- 458,3
Cl <sup>-</sup> (р)	- 167,5	56,1	- 131,17	O <sub>2</sub> (г.)	0	205,0	0
Cl <sub>2</sub> (г.)	0	222,9	0	P (к.)	0	41,09	0
Cl <sub>2</sub> O (г.)	76,7	266,2	94,2	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 1128,6	173,5	-1045,4
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж.)	251,0	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	- 1547,0	199,0	- 1348,8
ClO <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (к.)	- 276,6	74,9	- 218,3
Cr (к.)	0	23,6	0	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 451,7	218	- 256,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 1140,6	81,2	- 1059	PbS (к.)	- 101	91	- 98,8
CrCl <sub>3</sub> (к.)	- 570,3	124,7	- 500,7	S (к.)	0	31,9	0
Cu(к.)	0	33,2	0	SO <sub>2</sub> (г.)	- 296,9	248,1	- 300,2
CuO (к.)	- 162,0	42,6	- 129,9	SO <sub>3</sub> (г.)	- 395,8	256,7	- 370,2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 305	192	- 117,2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (р)	- 910,8	20	- 745
F <sup>-</sup> (р)	- 329,1	- 13,8	- 276,48	Si (к.)	0	18,82	0
Fe (к.)	0	27,15	0	SiCl <sub>4</sub> (ж.)	- 687,8	239,7	-597,7
FeO (к.)	- 264,8	60,8	- 244,3	SiF <sub>4</sub> (г.)	- 1614	281,6	- 1572,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 822,2	87,4	- 740,3	SiH <sub>4</sub> (г.)	34,7	204,6	57,2
Fe(OH) <sub>3</sub>	- 826,6	105	-699,6	SiO <sub>2</sub>	- 910,9	41,8	- 856,7
FeCl <sub>2</sub> (к.)	- 342	118	- 302,3	Sn (к.)		51,55	
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- 2584	282,8	-2253	SnCl <sub>4</sub> (ж)	- 528,9	300,5	- 457,7
H <sub>2</sub> (г.)	0	130,5	0	SnO (к.)	- 286,0	56,5	- 256,9
HBr (г.)	- 36,3	198,6	- 53,3	SnO <sub>2</sub> (к.)	- 580,8	52,3	- 519,3
HCl (г.)	- 92,3	186,8	- 95,2	Sr (к.)	0	53	
HClO <sub>4</sub> (ж)	- 34,5	188	84,31	SrO (к.)	- 590,4	54,4	- 559,8
HCN (ж.)	- 109,6	113,1	125,5	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (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 <sub>4</sub> (ж.)	- 804,2	252,4	-737,4
HNO <sub>3</sub> (ж.)	- 174	156	- 80,8	TiO <sub>2</sub> (к.)	- 943,9	50,3	- 888,6

H <sub>2</sub> O (г.)	- 241,84	188,74	- 228,8	V (к.)	0	29	
H <sub>2</sub> O (ж.)	- 285,8	70,1	- 237,3	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	-1552	131	-1421,2
H <sub>2</sub> O (к.)	- 291,85	39,33		W (к.)	0	32,7	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (р.)	- 1288,0	167,3	- 856,8	WO <sub>3</sub> (к.)	- 842,7	75,9	- 763,9
H <sub>2</sub> S (г.)	- 21,0	205,7	- 33,3	Zn (к.)	0	41,6	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж.)	- 814,3	156,9	- 689,6	ZnO (к.)	- 350,6	43,6	- 320,7
Hg (ж.)	0	76		Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к.)	- 514,6	193,7	298,8
HgO (к.)	-90,9	70,3	- 58,4	ZnS (к.)	- 205,4	57,7	- 200,7
K <sub>2</sub> O	- 363	94	- 322				

### Энергетика химических процессов

Соль	$\Delta t$	$\Delta_p H^0$ (кДж/моль)	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8	+26,75	
KCl	2,48	+17,57	(18,81)
NH <sub>4</sub> Cl	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 <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,6	+26,5	(26,75)
KNO <sub>3</sub>	3,6-3,8	+35,9	(35,36)
NaNO <sub>3</sub>	2,6	+20,94	
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,9-1,1	-11,3	
<b>Реакция нейтрализации</b>		<b>-53,2</b>	<b>(57,3)</b>

**К О Н С Т А Н Т Ы НЕСТОЙКОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ**

<b>Комплексный ион</b>	<b><math>K_{\text{нест}}</math></b>	<b>Комплексный ион</b>	<b><math>K_{\text{нест}}</math></b>
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^-$	$8 \cdot 10^{22}$	$[\text{CuCe}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$[\text{CuI}_2]^-$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AgBr}_2]$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{CdCe}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$[\text{HgCr}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Co}(\text{CN})_3]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$



### ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАЛОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaCO <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-15}$	PbCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4,1 \cdot 10^{-12}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-25}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	PbI <sub>2</sub>	$9,8 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CaSO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Hg(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-16}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ag <sub>2</sub> S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	CaF <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-11}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	PbSO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	MgF <sub>2</sub>	$6,41 \cdot 10^{-9}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaCO <sub>3</sub>	$8,1 \cdot 10^{-9}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	MnS	$3 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-17}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-19}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$1,7 \cdot 10^{-24}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,2 \cdot 10^{-6}$	ZnCO <sub>3</sub>	$6 \cdot 10^{-11}$

## РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ ПРИ 25<sup>0</sup>С

	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>		
OH <sup>-</sup>		P	P	P	-	P	P	M	H	H	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Cl <sup>-</sup>
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	H	H	M	M	-	H	H	P	P	P	P	M	M	M	M	F <sup>-</sup>
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Br <sup>-</sup>
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	-	H	H	P	M	P	P	P	-	P	P	P	I <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	NO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	-	-	S <sup>2-</sup>
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	H	H	H	-	H	H	-	-	-	-	-	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	P	H	M	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	-	H	H	-	H	H	H	-	-	-	-	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	H	H	-	-	-	H	-	-	-	-	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P	P	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>		

(P) – растворимые (M) – малорастворимые (H) – практически нерастворимые (PP<10<sup>-6</sup>) (-) – 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 и приборы контроля качества продукции» / А.И. Клындюк, Е.А. Чиждова. – 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 и приборы контроля качества продукции» / А.И. Клындюк, Е.А. Чиждова. – 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 и 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.: Metallurgy, 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

\_\_\_\_\_ О.К. Гусев

\_\_\_\_\_ /уч.  
Регистрационный № УД – \_\_\_\_\_

### **КОЛЛОИДНАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Учебная программа учреждения высшего образования**

**по учебной дисциплине для специальности**

**1 - 70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций»**

Минск 2019

Учебная программа составлена на основе образовательного стандарта  
ОСВО 1-70 01 01-2013

### **СОСТАВИТЕЛЬ**

А.А. Меженцев, доцент кафедры «Химия» Белорусского национального  
технического университета, кандидат технических наук, доцент

### **РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

А.А. Великанова, доцент кафедры «Физическая и коллоидная химия»  
учреждения образования «Белорусский государственный технологический  
университет», кандидат технических наук, доцент;

Л.С. Ещенко, профессор кафедры «Технология неорганических веществ и  
общей химической технологии» учреждения образования «Белорусский  
государственный технологический университет», доктор технических наук,  
профессор

### **РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:**

Кафедрой «Химия» Белорусского национального технического университета  
(протокол № \_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2019 г.)

И.о. заведующий кафедрой,  
профессор, д.х.н.

\_\_\_\_\_ В.Н. Яглов

Методической комиссией строительного факультета Белорусского  
национального технического университета (протокол № \_\_\_\_ от \_\_\_\_\_ 2019 г.)

Председатель методической  
комиссии

\_\_\_\_\_ Э.И. Ботяновский

Научно-методическим советом Белорусского национального технического  
университета (протокол № \_\_\_\_ секции № 1 от \_\_\_\_\_ 2019 г.)

## 1. ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Учебная программа по учебной дисциплине «Коллоидная и физическая химия» разработана для специальности 1-70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций».

Цели изучения учебной дисциплины:

- рассмотрение общих закономерностей и законов превращения веществ и протекания химических реакций;
- ознакомление со свойствами наиболее важных веществ, применяемых в строительстве;
- 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 коллоидной и физической химии;
- 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.

**владеть:**

- информацией о возможностях химических процессов в регулировании физико-механических вязущих систем.

Освоение данной учебной дисциплины обеспечивает формирование следующих компетенций:

АК-6. Владеть междисциплинарным подходом при решении проблем.

СЛК-6. Уметь работать в команде.

ПК-20. В составе группы специалистов по проектированию предприятий строительной отрасли, строительных объектов или самостоятельно разрабатывать проекты технологических линий, цехов и заводов по производству строительных материалов, изделий (конструкций) и технологические регламенты (карты) на изготовление изделий (конструкций) и ведение бетонных работ;

ПК-38. Работать с научной, технической и патентной литературой.

Согласно учебным планам на изучение учебной дисциплины отведено:

- для очной формы получения высшего образования всего 136 ч., из них аудиторных – 68 часов;

- для заочной формы получения высшего образования всего 136 ч., из них аудиторных – 16 часов;

Распределение аудиторных часов по курсам, семестрам и видам занятий приведено ниже.

Таблица 1

Очная форма получения высшего образования					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Формы текущей аттестации
3	5	34	34	-	экзамен

Таблица 2

Заочная форма получения высшего образования					
Курс	Семестр	Лекции, ч.	Лабораторные занятия, ч.	Практические занятия, ч.	Формы текущей аттестации
3	6	8	8	-	экзамен

## СОДЕРЖАНИЯ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

В основу структурирования содержания учебной дисциплины положен принцип модульного подхода, который предполагает разбивку научно-теоретического материала в относительно самостоятельные учебные модули.



Структура содержания учебной дисциплины включает введение, разделы (модули) и учебные темы. В основу структуры программы «Коллоидная и физическая химия» положен модуль, который представляет собой укрупненную и целостную дидактическую единицу процесса обучения и содержания, имеющего относительно завершённый характер.

## **Раздел I ВВЕДЕНИЕ В ДИСЦИПЛИНУ**

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 2 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 3 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. Капиллярные явления. Влияние дисперсности на термодинамические свойства систем: внутреннее давление тел, их равновесные 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. Адсорбция 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.

**2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА  
(очная форма получения высшего образования)**

№ разд темы	Название раздела, темы,	Количество аудиторных часов					Количество часов УСР	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	<b>3 семестр</b>							
1	Введение в дисциплину	1			2			-
2	Физическая химия	20			20			
	2.1. Химическая термодинамика.	6			4			
	2.1.1.Основные понятия термодинамики. Работа, теплота, внутренняя энергия	2						дом. задание, контроль по теме, защита лаб. раб., отчет
	2.1.2.Самопроизвольные процессы. Энтропия	2						
	2.1.3.Термодинамические функции. Энергия Гиббса и Гельмгольца	2						
	2.2.Химическое равновесие и кинетика	8			8			
	2.2.1.Условия равновесия. Константа равновесия.	2						дом. задание, контроль по теме, защита лаб. раб., отчет
	2.2.2. Изотерма и изобара хим. реакции Вант-Гоффа.	2						

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2.2.3.Скорость хим. реакции. Константа скорости, поря-док, молекулярность. 2.2.4.Р-и: обратимые, параллельные, последовательные. 2.2.5.Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. 2.2.6. Кинетика гетерогенных реакций. Топохимические реакции.	1  1  1			4   4			
	2.3. Фазовые равновесия	6			8			
	2.3.1.Осн.определения.Фазо-вые превращения. Правило фаз Гиббса 2.3.2 Фазовые диаграммы одно-,двух- и трехком-понентных систем	3  3						дом. задание, контроль по теме, защита лаб. раб., отчет
	<b>Зачет по разделу «Физическая химия»</b>							Письм. контр. раб.
3	Коллоидная химия	13			12			
	3.1. Дисперсные системы	6			4			
	3.1.1.Основные понятия, классификация. Влияние дисперсности на термодинамические свойства систем. 3.1.2.Коллоидные системы. Способы получения. Структура и свойства.	2  2			4			дом. задание, контроль по теме, защита лаб. раб., отчет

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	3.1.3. Гели. Золи. Кристаллизационно-конденсационные структуры.	2							
	3.1.4. Эмульсии, суспензии, пены: их получение, стабилизация, разрушение	1							
	3.2. Поверхностные явления	7			8				
	3.2.1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Смачивание. ПАВ. Капиллярные явления.	2						дом. задание, контроль по теме, защита лаб. раб., отчет	
	3.2.2. Адсорбция. Теория адсорбции Лэнгмюра. Полимолекулярная адсорбция.	3			4				
	3.2.3. Адсорбция на границе жидкость-твердое тело.	2			4				
	<b>Зачет по разделу «Коллоидная химия»</b>							Письм. контр. раб.	
	<b>Итого за семестр</b>	34			34				
	<b>Всего аудиторных часов</b>	68							

**2. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА**  
(заочная форма получения высшего образования)

№ разд темы	Название раздела, темы,	Количество аудиторных часов					Количество часов УСП	Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Семинарские занятия	Лабораторные занятия	Иное		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	<b>3 семестр</b>							
1	Введение в дисциплину							-
2	Физическая химия				4			
	2.1. Химическая термодинамика.							
	2.1.1. Основные понятия термодинамики. Работа, теплота, внутренняя энергия 2.1.2. Самопроизвольные процессы. Энтропия 2.1.3. Термодинамические функции. Энергия Гиббса и Гельмгольца				4			Отчет по лаб. раб.
	2.2. Химическое равновесие и кинетика	4						
	2.2.1. Условия равновесия. Константа равновесия. 2.2.2. Изотерма и изобара хим. реакции Вант-Гоффа.							Отчет по лаб. раб.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2.2.3.Скорость хим. реакции. Константа скорости, поря-док, молекулярность. 2.2.4.Р-и: обратимые, параллельные, последовательные. 2.2.5.Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. 2.2.6. Кинетика гетерогенных реакций. Топохимические реакции.	1  1  1						
	2.3. Фазовые равновесия	4						
	2.3.1.Осн.определения.Фазо-вые превращения. Правило фаз Гиббса 2.3.2 Фазовые диаграммы одно-двух- и трехком-понентных систем	2  2						Отчет по лаб. раб.
3	Коллоидная химия				4			
	3.1. Дисперсные системы							
	3.1.1.Основные понятия, классификация. Влияние дисперсности на термодинамические свойства систем. 3.1.2.Коллоидные системы. Способы получения. Структура и свойства.							Отчет по лаб. раб.



1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	3.1.3. Гели. Золи. Кристаллизационно-конденсационные структуры. 3.1.4. Эмульсии, суспензии, пены: их получение, стабилизация, разрушение								
	3.2. Поверхностные явления				4				
	3.2.1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Смачивание. ПАВ. Капиллярные явления. 3.2.2. Адсорбция. Теория адсорбции Лэнгмюра. Полимолекулярная адсорбция. 3.2.3. Адсорбция на границе жидкость-твердое тело.				4			Отчет по лаб. раб.	
	<b>Итого за семестр</b>	8			8				
	<b>Всего аудиторных часов</b>	16							

### 3. ИНФОРМАЦИОННО - МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

#### 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 и 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 и 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 и 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.: Metallургия, 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:

- проведение текущих контрольных работ (заданий) по отдельным темам;
- защита выполненных на лабораторных занятиях индивидуальных заданий;
- собеседование при проведении индивидуальных и групповых консультаций;
- выступление студента на конференции по подготовленному реферату;
- сдача экзамена.

### **Предлагаемый перечень тем лабораторных работ**

1. Определение энтальпии образования твердого раствора.
2. Построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы.
3. Взаимная растворимость ограниченно смешивающихся жидкостей.
4. Изучение кинетики гетерогенных реакций.
5. Определение поверхностного натяжения и адсорбции на границе жидкость- газ.
6. Адсорбция на твердых адсорбентах.
7. Определение размеров частиц дисперсных систем турбидеметрическим методом.
8. Определение удельной поверхности твердого адсорбента.
9. Изучение коагуляции и стабилизации гидрозолей.

### **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 наноструктурированного  $\text{SiO}_2$  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  $K_p$ ,  $K_C$
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**

Компетентный подход предполагает существенное усиление практикоориентированности образовательного процесса и роли управляемой самостоятельной деятельности студентов по разрешению задач и ситуаций, имитирующих социально-профессиональные проблемы.

Управляемая самостоятельная работа студентов предусматривает выполнение контрольных работ, подготовку рефератов, ознакомление с научной, научно-популярной, учебной, выполнение учебно-исследовательских работ.

При изучении дисциплины рекомендуется использовать следующие формы самостоятельной работы:

- решение индивидуальных задач;
- подготовка рефератов по индивидуальным темам, в том числе с использованием патентных материалов.

## ПРОТОКОЛ СОГЛАСОВАНИЯ УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЫ УВО

Название учебной дисциплины, с которой требуется согласование	Название кафедры	Предложения об изменениях в содержании учебной программы учреждения высшего образования по изучаемой дисциплине	Решение, принятое кафедрой, разработавшей учебную программу (с указ. даты и № протокола)
1.Строительные материалы  2. Вяжущие вещества  3.Основы бетоноведения	Технология бетона и строительные материалы		

### ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ ПО ИЗУЧАЕМОЙ УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ НА 2021-22\_\_ УЧЕБНЫЙ ГОД

№	Дополнения и изменения	Основание
---	------------------------	-----------

	Дополнений и изменений на 2021 - 22 уч. год не предусмотрено	
--	--	--

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры «Инженерная экология» (протокол № от г.)

Зав. кафедрой «Инженерная экология»

О.И. Родькин

Декан СФ

С.Н. Леонович

**ДОПОЛНЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ К УЧЕБНОЙ ПРОГРАММЕ**  
2022/2023 учебный год

Учебная программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры «Инженерная экология» (протокол № 11 от 17.05.2022 г.)

Зав. кафедрой «Инженерная экология»

О.И. Родькин