

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ**

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Томский политехнический университет»

---

**Л.С.Анисимова, Н.П.Пикула, Е.В.Михеева**

**ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И  
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для студентов ИГНД очного и  
заочного обучения

Издательство ТПУ  
Томск 2007

УДК 541.1

Л.С.Анисимова, Н.П.Пикула, Е.В.Михеева. Практикум по физической и коллоидной химии./Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 108 с.

Практикум предназначен для подготовки к коллоквиумам и к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для студентов ИГНД Томского политехнического университета очного и заочного обучения.

В практикуме по каждой теме в краткой форме изложены теоретические и практические вопросы физической и коллоидной химии, представлены вопросы для контроля знаний, приведен порядок выполнения лабораторных работ.

Лабораторный практикум подготовлен на кафедре физической и аналитической химии, соответствует программе дисциплины «Физическая и коллоидная химия».

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

#### Рецензенты

Н. Н. Судакова – доцент кафедры физической химии Томского государственного университета, кандидат химических наук;

А. С. Ситников – доцент кафедры органической химии Томского государственного педагогического университета, кандидат технических наук.

© Томский политехнический университет, 2007

## Введение

Основные направления развития народного хозяйства нашей страны предусматривают значительное расширение геологоразведочных работ в целях дальнейшего увеличения минерально-сырьевых ресурсов, а также применения геохимических методов при геологических исследованиях. Курс физической и коллоидной химии в общепрофессиональной подготовке студентов геологических и нефтедобывающих специальностей имеет большое значение.

Физическая химия – наука о закономерностях химических процессов и явлений. Физическая химия изучает происходящие в любых системах изменения, сопровождающиеся переходом химической формы энергии в различные физические формы: тепловую, электрическую, лучистую и др.

К главным задачам физической химии можно отнести изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направленность процессов, скорость их протекания, влияния на них среды, примесей, излучения и т.д., условия получения максимального выхода необходимых продуктов. Основными направлениями физической химии является изучение строения вещества и его свойств в различных агрегатных состояниях, химическая термодинамика, включая термохимию и учение о равновесиях, растворы, электрохимия, кинетика химических реакций.

Физическая химия является теоретической основой для изучения физико-химических явлений и процессов, протекающих в земной коре, которые составляют предмет исследования геологии, минералогии, петрографии, геохимии, гидрохимии и других наук. Поэтому физико-химическая подготовка специалистов приобретает особое важное значение.

Коллоидная химия – самостоятельная область физико-химической науки, изучающая процессы образования и разрушения дисперсных систем, а также их характерные свойства, связанные с поверхностными явлениями на границах раздела фаз в этих системах.

Дисперсными системами являются микрогетерогенные системы с сильно развитой внутренней поверхностью раздела между фазами. Они состоят из двух или нескольких фаз, одна из которых (дисперсная фаза) обладает высокой дисперсностью (раздробленностью) и распределена в виде множества мельчайших частиц в окружающей непрерывной дисперсионной среде.

Примерами разнообразных дисперсных систем могут служить все горные породы, грунты и почвы, туманы и облака, выпадающие из них

атмосферные осадки, космическая пыль, металлы и сплавы, природные воды и нефть, бетоны и резины и т.д. Согласно современным представлениям, можно считать, что любое твердое тело – высокодисперсная система, так как размеры дефектов кристаллических решеток соответствует размерам коллоидных частиц. Всеобщность коллоидного состояния увеличивает значимость проблем, разрабатываемых коллоидной химией.

Коллоидная химия изучает условия образования, устойчивости и коагуляции коллоидных систем, поверхностные и электрические явления, образование и свойства стабилизирующих межфазных слоев и пленок, структурированных дисперсных систем и т.д.

Учение о коллоидах земной коры, представляющее один из разделов геологической науки, основывается на использовании важнейших положений коллоидной химии для познания природы минеральных коллоидов и преобразования их в различных условиях. В геологии и геофизике методы исследования грунтов и минералов, разведки полезных ископаемых, многие теории строения геологических структур и их генезиса тесно связаны с коллоидно-химическими процессами.

# Определение теплоты парообразования легколетучих жидкостей

## План коллоквиума

по теме «Второе начало термодинамики и его применение»

1. Процессы: самопроизвольные, самопроизвольные, обратимые, необратимые (термодинамические определения).
2. Формулировки второго начала термодинамики. Математическое выражение для обратимых и необратимых процессов. Статистическая природа второго начала термодинамики.
3. Расчет изменения энтропии в разных процессах:
  - а) при фазовых переходах ( $T = \text{const}$ );
  - б) при нагревании любого тела (вывод);
  - в) с идеальным газом, при взаимной диффузии газов, в гальваническом элементе.
4. Вывод уравнения Клапейрона – Клаузиуса для фазовых переходов.
5. Применение уравнения Клапейрона – Клаузиуса для процесса испарения. Интегрирование уравнения, допущения при интегрировании.
6. Применение уравнения Клапейрона – Клаузиуса к процессам плавления и полиморфного превращения.

## Литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш.шк., 1999. — С.81-93, 154-162.
2. Физическая химия. //Под ред. К.С.Краснова. — М.: Высш.шк., 1982. — С. 218-223, 231-239, 324-336.
3. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Высш.шк., 1976. — 277с.
4. Практикум по физической химии. //Под ред. Кудряшова И. В. — М.: Высшая школа, 1986. — 495 с.
5. Практикум по физической химии. //Под ред. Воробьева Н. К. —М.: Химия, 1975. — 368 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин. //Под ред. Равделя А. А., Пономаревой А. М. — Л.: Химия, 1983. — 232 с.

## Теоретическая часть

Парообразование (испарение) жидкого вещества является одним из основных процессов фазовых переходов и характеризуется теплотой парообразования (испарения).

**Теплота парообразования** — количество теплоты, которое необходимо сообщить определенному количеству вещества при постоянной температуре и давлении, чтобы перевести его из жидкого состояния в пар.

Изучение фазовых переходов позволяет выявить взаимосвязь и взаимозависимость между такими параметрами как энтальпия (теплота) фазового перехода, давление, температура, а также получить зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры и наоборот. Эти знания необходимы для определения физико-химических свойств веществ и материалов, а также для выполнения термодинамических и технологических расчетов для различных химических процессов.

### ***Второе начало термодинамики для фазовых превращений***

Одним из важнейших свойств жидкого вещества является давление его насыщенного пара, характеризующее способность жидкого вещества к испарению. Тепловое движение молекул ведет к отрыву их от поверхности жидкости и переходу в газовую фазу. Однако такой отрыв может произойти, если кинетическая энергия молекулы будет больше энергии взаимной связи с молекулами жидкости. Часть молекул, оторвавшихся от поверхности жидкости, впоследствии снова конденсируется, другая же часть остается в газообразной фазе. Таким образом, на поверхности жидкости всегда происходит одновременно два процесса: испарение и конденсация.

Если процессы испарения и конденсации осуществляются в замкнутом пространстве, то скорости этих процессов выравниваются, и между жидкой и газообразной фазами наступает состояние динамического равновесия.

**Второе начало термодинамики** позволяет определить, в каком направлении будет в действительности протекать процесс, когда и при каких условиях установится состояние равновесия между паром и жидкостью, и как температура и давление влияют на это состояние равновесия.

Математическое выражение второго закона термодинамики имеет вид:

- для обратимых процессов 
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.1)$$

- для необратимых процессов 
$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2)$$

где  $S$  — некоторая функция состояния, введенная Клаузиусом и названная *энтропией*.

*Энтропия — величина экстенсивная*, т.е. зависящая от количества вещества в системе.

*Энтропия подчиняется закону аддитивности*, т.е. энтропия равновесной термодинамической системы равна сумме энтропии отдельных её частей. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

*Энтропия является функцией состояния*, т.е. её изменение не зависит от пути процесса (обратимый он или необратимый), а определяется начальным и конечным состоянием системы. Поэтому в основе расчета изменения энтропии лежит соотношение (1.1) для обратимого процесса, которое для конечного превращения от состояния 1 до состояния 2 следует проинтегрировать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_0^Q \frac{\delta Q}{T} \quad (1.3)$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — энтропии соответственно начального и конечного состояний.

Процессы фазовых превращений (плавление, испарение, возгонка, полиморфные превращения и др.) протекают при постоянной температуре. Равновесное проведение этих процессов требует также и сохранения постоянного давления.

Поэтому для изотермического процесса ( $T = \text{const}$ ) получаем:

$$\Delta S = \int_0^{Q_p} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_p}{T} \quad (1.4)$$

При постоянном давлении  $Q_p = \Delta H_{\text{ф.п.}}$  и тогда изменение энтропии фазового перехода определяется по уравнению:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.5)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  — теплота фазового перехода;  $T_{\text{ф.п.}}$  — абсолютная температура фазового перехода.

## ***Фазовое равновесие в однокомпонентной системе. Диаграммы состояния однокомпонентных систем***

Основной закон фазового равновесия, часто называемый правилом фаз Гиббса, является одним из важных применений второго начала термодинамики к изучению превращение в гетерогенных системах, в которых возможны переходы вещества из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение твердых веществ, перераспределение твердого вещества между двумя растворителями и др.).

Соотношение

$$C = K - \Phi + 2 \quad (1.6)$$

называется ***правилом фаз Гиббса***: число степеней свободы ( $C$ ) равновесной термодинамической системы, на которую влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов ( $K$ ) системы минус число фаз ( $\Phi$ ) плюс два.

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять другие внешние факторы, например, электрические и магнитные поля, поле тяготения и т.д., то в уравнении (1.6) число внешних факторов ( $n$ ) будет больше двух:

$$C = K - \Phi + n \quad (1.7)$$

В однокомпонентных системах фазы состоят из одного вещества (компонента) в различных агрегатных состояниях. Согласно правилу фаз Гиббса при  $K=1$  число степеней свободы будет равно:

$$C = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi \quad (1.8)$$

Таким образом, число равновесных фаз в однокомпонентной системе не может быть больше трёх, т.е. могут существовать системы: однофазные, двухфазные и трёхфазные.

Диаграмма, выражающая зависимость состояния системы и фазовых равновесий в ней от внешних условий или от её состава, называется ***диаграммой состояния*** или ***фазовой диаграммой***.

На рис.1.1 и рис.1.2 приведены фазовые диаграммы состояния различных однокомпонентных систем.



Рис.1.1. Диаграмма состояния однокомпонентной системы.

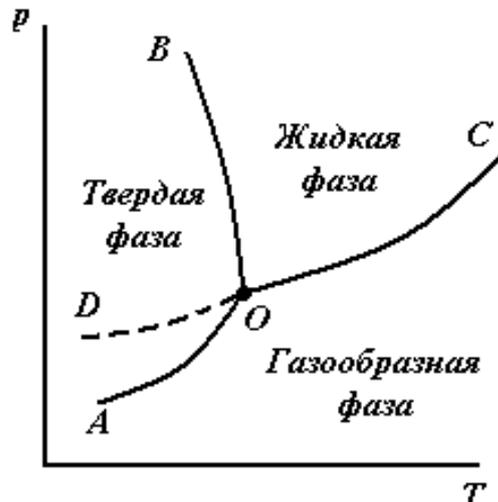


Рис.1.2. Диаграмма состояния воды.

Три кривые разбивают диаграмму на поля, каждое из которых отвечает одному агрегатному состоянию вещества: твердое, жидкое и газообразное. Кривые отвечают равновесию между соответствующими двумя фазами.

Кривая **OC** — характеризует зависимость давления насыщенного пара над жидкостью и называется **кривой испарения**; кривая **OB** — зависимость температуры плавления (замерзания) жидкости от внешнего давления и называется **кривой плавления**; кривая **OA** — зависимость давления насыщенного пара над твердым веществом от температуры и называется **кривой возгонки**, кривая **OD** определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой (метастабильное состояние). Эти же кривые характеризуют и обратные равновесные соответствующие процессы: конденсации, кристаллизации и сублимации.

Все кривые на диаграммах можно описать с помощью уравнения Клапейрона - Клаузиуса (1.13). В процессе плавления (кривая **OB**, рис.1.1), объем образующейся жидкой фазы больше объема твердой фазы  $\Delta V = V_{ж} - V_{т} > 0$  и производная  $\frac{dT}{dp} > 0$ , поэтому с увеличением

давления температура плавления увеличивается. На рис.1.2 показан процесс плавления, в котором объем твердой фазы больше объема жидкой фазы  $\Delta V = V_{ж} - V_{т} < 0$  и производная  $\frac{dT}{dp} < 0$ , это значит, что с

ростом давления температура плавления вещества уменьшается (кривая

**OB**, рис.1.2). Таким свойством обладает только небольшое число веществ, например, вода, висмут, сурьма, чугун.

В процессе испарения (кривая **OC** на рис. 1.1 и 1.2) производная  $\frac{dT}{dp} > 0$ , поэтому при повышении давления температура кипения всегда увеличивается.

Точка **O** называется *тройной точкой*, т.к. в ней могут находиться в равновесии одновременно три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Число степеней свободы в тройной точке равно  $C = 3 - \Phi = 3 - 3 = 0$ , это значит, что нельзя изменять ни один из параметров, иначе состояние равновесия в системе изменится.

Давление, которое молекулы пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, оказывают на стенки сосуда и на поверхность жидкости, называется *давлением насыщенного пара* (для краткости давление пара жидкости).

Согласно правилу фаз система с одним компонентом и двумя сосуществующими фазами имеет только одну степень свободы  $C = 3 - \Phi = 3 - 2 = 1$ . Следовательно, в процессе испарения можно произвольно изменять один из параметров (либо температуру, либо давление) и при этом не изменится число и природа фаз.

Давление пара над поверхностью стабильного химического вещества (жидкости или твердого тела) определяется только температурой и не зависит от количества взятого вещества, от количества пара и от наличия и концентрации воздуха или другого газа, инертного по отношению к другому пару.

### ***Уравнение Клапейрона - Клаузиуса для процесса парообразования***

Рассмотрим закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого вещества в другую.

При равновесии между двумя фазами должно выполняться условие:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)} \quad (1.9)$$

где  $\mu$  - химический потенциал соответствующей фазы.

Для обратимых процессов можно написать выражения для химического потенциала одного моля чистого вещества в первой и второй фазах:

$$\begin{aligned}d\mu^{(1)} &= -S^{(1)} dT + V^{(1)} dp \\d\mu^{(2)} &= -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp\end{aligned}\quad (1.10)$$

Подставим уравнение (10) в условие равновесия (9):

$$-S^{(1)} dT + V^{(1)} dp = -S^{(2)} dT + V^{(2)} dp$$

Преобразуем полученное выражение:

$$\begin{aligned}(S^{(2)} - S^{(1)}) dT &= (V^{(2)} - V^{(1)}) dp \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{(S^{(2)} - S^{(1)})}{(V^{(2)} - V^{(1)})} = \frac{\Delta S}{\Delta V}\end{aligned}\quad (1.11)$$

Для обратимых изотермических переходов

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}\quad (1.12)$$

где  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  — теплота фазового перехода;  $T$  — температура фазового перехода.

Подставляя значение  $\Delta S$  в уравнение (1.12), получаем выражение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V}\quad (1.13)$$

Уравнение (1.13) называется *уравнением Клапейрона - Клаузиуса* и используется для описания термодинамики любых равновесных фазовых переходов.

В уравнении (1.13) величины имеют следующую размерность:  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  — теплота фазового перехода, Дж/моль;  $\Delta V$  — изменение молярного объема при переходе из одной фазы в другую, м<sup>3</sup>/моль,

производная  $\frac{dp}{dT}$  указывает на соотношение изменения температуры и изменения давления при сохранении равновесия между обеими фазами, Па/К.

При испарении жидкого вещества или возгонке твердого вещества уравнение (1.13) можно упростить, сделав следующие допущения:

1)  $V_n \gg V_{\text{ж, т}}$  ( $V_n$  — молярный объем пара,  $V_{\text{ж, т}}$  — молярный объем жидкого или твердого вещества), поэтому можно пренебречь в знаменателе уравнения (13) величиной  $V_{\text{ж, т}}$  и  $\Delta V = V_n - V_{\text{ж, т}} = V_n$ ;

2) пар подчиняется уравнению состояния идеального газа, поэтому для 1 моль вещества можно записать:

$$pV = RT, \quad \text{откуда} \quad V = \frac{RT}{p} \quad (1.14)$$

Подставим уравнение (1.14) в (1.13) и получим выражение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot p}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (1.15)$$

С учетом данных допущений *уравнение Клапейрона - Клаузиуса* (1.15) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп, возг}}}{RT^2} \quad (1.16)$$

где  $\Delta H_{\text{исп, возг}}$  — теплота испарения или теплота возгонки.

3) теплота испарения (теплота возгонки) является постоянной величиной, т.е. не зависит от температуры.

Уравнение (1.16) после интегрирования (неопределенный интеграл) при постоянных величинах  $\Delta H$  и  $R$  имеет вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + B \quad (1.17)$$

где  $B$  — постоянная интегрирования.

Величина  $B$  зависит от размерности, в которой выражено давление (правильно в Па, приемлемо в атм. или в мм рт.ст.).

Уравнение (1.17) часто применяют для определения теплоты парообразования (испарения) графическим способом, поскольку оно имеет вид уравнения прямой.

Для удобства построения графика уравнение (1.17) преобразуют к виду:

$$\ln p = -\frac{\Delta H \cdot 1000}{RT \cdot 1000} + B \quad (1.18)$$

Уравнение (1.18) отвечает линейной зависимости  $\ln p$  от  $\frac{1000}{T}$ , представленной на рис. 1.3.

По тангенсу угла наклона прямой линии (рис.1.3) можно определить теплоту фазового перехода  $\Delta H$ , так как  $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H}{1000 \cdot R}$ , где  $\alpha$  — угол, образованный прямой и осью абсциссы. Отсюда теплота парообразования равна:

$$\Delta H = 1000 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (1.19)$$

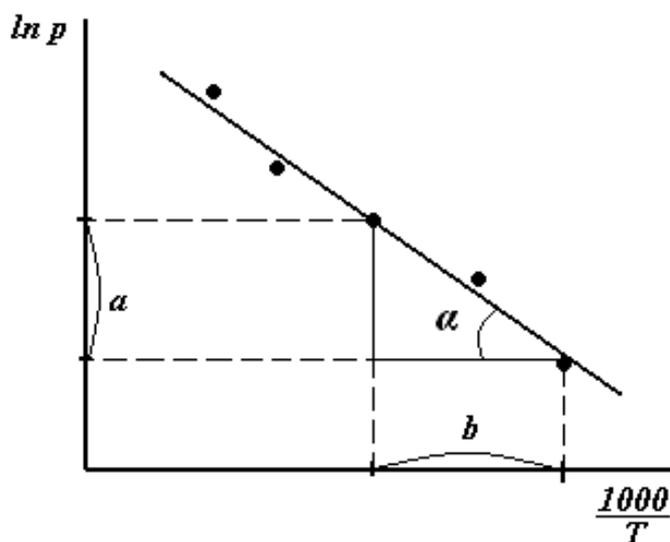


Рис.1.3. Линейная зависимость  $\ln p$  легколетучего вещества от  $\frac{1000}{T}$ .

Тангенс угла наклона прямой линии вычисляется как отношение длины противолежащего катета ( $a$ ) к длине прилежащего катета ( $b$ ), взятых в абсолютных величинах согласно масштабу полученного графика на рис 1.3:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta(\ln p)}{\Delta\left(\frac{1000}{T}\right)} = \frac{a}{b} \quad (1.20)$$

После интегрирования уравнения (1.16) в пределах от  $p_1$  до  $p_2$  и от  $T_1$  до  $T_2$ :

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT \quad (1.21)$$

получаем уравнение Клапейрона - Клаузиуса в интегральном виде:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) позволяет, зная давление пара вещества при двух разных температурах, рассчитать теплоту парообразования:

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad \text{или} \quad \Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{p_2}{p_1}}{(T_2 - T_1)} \quad (1.23)$$

Этот способ определения теплоты фазового перехода называют аналитическим.

Наиболее грубым допущением из трех, принятых нами при выводе уравнения (1.16), является предположение о независимости  $\Delta H$  от температуры. Однако, учитывая, что при низких давлениях теплота парообразования мало зависит от температуры, в первом приближении можно допустить, что  $\Delta H$  является постоянной величиной и мало отличается от величины  $\Delta H_{298}^0$  при стандартных условиях ( $p = 1$  атм и  $T = 298$  К).

Эту неточность можно устранить, воспользовавшись уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (1.24)$$

где  $\Delta C_p$  — разность молярных теплоемкостей сосуществующих при равновесии фаз. Величина  $\Delta C_p$  зависит от температуры. Эту зависимость обычно выражают уравнением:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c' T^{-2} \quad (1.25)$$

где величины  $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$  определяются как разности между эмпирическими коэффициентами теплоемкости конечной и начальной фазы одного и того же вещества.

При атмосферном давлении и  $T = T_{\text{кип}}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}} \quad (1.26)$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии в процессе парообразования (равновесное состояние) при  $T_{\text{кип}}$ ; в первом приближении можно также допустить, что  $\Delta S = \Delta S_{298}^{\circ}$ .

Для многих недиссоциированных легколетучих жидкостей отношение  $\frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}}$  приблизительно равно  $(88 \pm 4)$  Дж/моль·К (константа Трутона). Значительные положительные отклонения от этой величины указывают на заметную ассоциацию молекул.

## Экспериментальная часть

### *Определение теплоты парообразования легколетучей жидкости*

#### **Цели работы:**

1. Изучить зависимость давления насыщенного пара легколетучей жидкости от температуры.
2. Вычислить теплоту парообразования легколетучей жидкости на основании опытных данных графическим и аналитическим способом.
3. Рассчитать изменение энтропии в процессе испарения исследуемой жидкости.

#### **Описание лабораторной установки**

Схема установки для определения давления насыщенного пара легколетучих жидкостей представлена на рис.1.4.

В сосуд 1 налита легколетучая жидкость (вода, этанол, пропанол или др.). Сосуд снабжен обратным холодильником 2 для конденсации образующихся паров и термометром 3. Термометр должен находиться над поверхностью жидкости. Чтобы избежать перегрева жидкости, в сосуд 1 помещают стеклянные капилляры. Сосуд 1 помещают в стакан с водой 4, нагреваемый электроплиткой 8. Обратный холодильник 2 сообщается с одной стороны с вакуумметром 5, а с другой стороны через кран 7 с насосом Комовского 6, с помощью которого создается разрежение в сосуде 1.

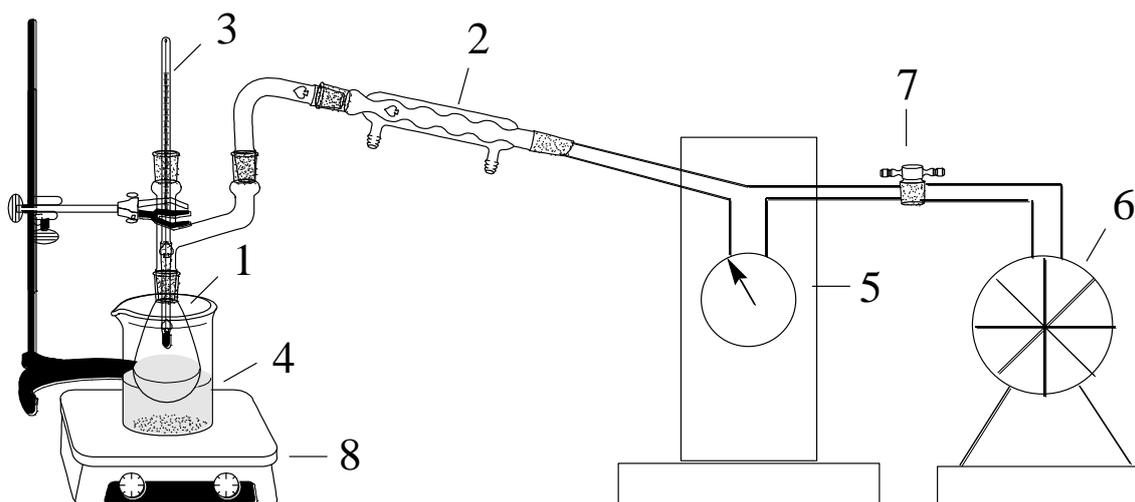


Рис. 1.4. Схема лабораторной установки

### Методика выполнения работы

В открытом сосуде жидкость закипает, когда давление насыщенного пара становится равным атмосферному давлению. Если откачать частично воздух из закрытого сосуда, содержащего жидкость, то наблюдается понижение температуры кипения до такого уровня, при котором давление насыщенного пара равно давлению воздуха внутри сосуда. На этом принципе основан один из методов определения давления насыщенного пара исследуемой жидкости. Сущность метода заключается в том, что экспериментатор фиксирует температуры кипения жидкости при разных давлениях. Величина давления внутри сосуда (системы) определяется с помощью вакуумметра.

Измерения целесообразно проводить, переходя от максимального разрежения к минимальному разрежению в системе.

Перед началом работы необходимо проверить наличие жидкости и капилляров в сосуде 1. Включить электроплитку, поставить на неё стакан с водой для нагревания.

Первым этапом работы является проверка герметичности системы. Для этого кран 7 ставят в такое положение, при котором установка сообщается с насосом Комовского.

При помощи насоса в системе создают максимальное разрежение, чтобы стрелка вакуумметра занимала положение в пределах от 0,9 до 1,0.

После этого кран 7 закрывают и тем самым изолируют систему от насоса и внешней среды. В течение 5–10 минут проверяют

герметичность системы. Если в течение этого времени стрелка вакуумметра не изменит своего положения, то считают, что герметичность системы обеспечена.

На втором этапе работы задают разрежение в системе такое, чтобы вакуумметр показывал значение в пределах от 0,95 до 1,0. К этому моменту времени вода в стакане должна нагреться. В стакан с нагретой водой опускают сосуд 1 с исследуемой жидкостью.

Как только жидкость в сосуде закипит, отмечают температуру кипения и показания вакуумметра (в системе устанавливается равновесие, т.е. температура кипения и показания вакуумметра примут постоянные значения). Отсчеты температуры кипения и показания вакуумметра должны относиться к одному и тому же моменту времени. Затем сосуд 1 поднимают из стакана с водой для того, чтобы прекратить кипение и испарение исследуемой жидкости из сосуда.

После первого определения температуры кипения жидкости давление в системе увеличивают примерно на 0,1 деления вакуумметра путем осторожного перевода крана 7 на короткий промежуток времени в положение, при котором в систему поступает воздух. Другим способом является создание нового давления с помощью насоса Комовского после полного открытия крана 7. Вновь определяют температуру кипения при новом давлении.

Измерения повторяют до тех пор, пока давление в сосуде не достигнет атмосферного (положение стрелки вакуумметра на 0). Необходимо провести 8–10 таких измерений при разных значениях  $\alpha$  (от 0,95 до 0).

Все результаты измерений сводят в таблицу 1.1.

Таблица 1.1

*Экспериментальные данные и результаты их обработки*

№ опыта п/п	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\alpha$	$1-\alpha$	$p_6$	$p_c$	$\ln p_c$	$\frac{1000}{T}$
1								
2								
3								
...								

В таблице 1.1 использованы следующие обозначения:

$\alpha$  — показания стрелки вакуумметра;

$p_c$  — давление насыщенного пара исследуемой жидкости в системе при данной температуре;

$p_6$  — барометрическое (внешнее атмосферное) давление, которое определяют по барометру в препараторской комнате (например, 740 мм.рт.ст);

Давления  $p_c$  и  $p_6$  могут быть выражены в мм рт.ст. или в Па. Для перевода одних единиц в другие учитывают, что:

$$1 \text{ атм.} = 760 \text{ мм.рт.ст} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Давление насыщенного пара исследуемой жидкости рассчитывается по формуле

$$p_c = p_6(1 - \alpha) \quad (1.27)$$

Например, если барометрическое давление  $p_6 = 740$  мм.рт.ст., а показания стрелки вакуумметра  $\alpha = 0,5$ , то:

$$p_c = p_6(1 - \alpha) = 740 \cdot (1 - 0,5) = 370 \text{ мм.рт.ст.}$$

На основании полученных экспериментальных данных необходимо сделать следующее:

1) построить график зависимости давления паров исследуемой жидкости от температуры  $p_c = f(T)$ ;

2) построить график зависимости  $\ln p_c = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ ;

3) вычислить теплоту парообразования жидкости графическим методом, используя уравнения (1.19) и (1.20);

4) вычислить теплоту парообразования аналитическим способом по уравнению Клапейрона - Клаузиуса, используя формулу (1.23);

5) сравнить полученную двумя способами теплоту парообразования со справочным её значением при стандартных условиях (см. табл. 1.2);

6) рассчитать изменение энтропии в процессе испарения 1 моль исследуемой жидкости при температуре кипения при атмосферном давлении и сравнить её с табличным значением при стандартных условиях (см. табл. 1.2);

7) проанализировать полученные результаты и сделать выводы по работе.

Таблица 1.2

## Термодинамические свойства веществ

№ п/п	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/мольК	Температура кипения, °С
1	H <sub>2</sub> O (ж)	-285,83	69,95	100,0
2	H <sub>2</sub> O (г)	-241,81	188,72	
3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (ж)	-276,98	160,67	78,4
4	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (г)	-234,80	281,38	
5	изо-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ж)	-318,70	180,00	82,4
6	изо-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (г)	-272,59	309,91	
7	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ж)	-304,55	192,88	97,2
8	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (г)	-257,53	324,80	

# Построение диаграмм плавкости бинарных систем

## План коллоквиума по теме «Фазовое равновесие»

1. Основные понятия и примеры: система гомогенная и гетерогенная; фаза, компонент, число независимых компонентов, число степеней свободы.
2. Правило фаз Гиббса и его применение.
3. Термический анализ, сущность и значение. Построение диаграмм состояния по кривым охлаждения.
4. Полный анализ диаграммы состояния двухкомпонентных систем:
  - а) фазовая диаграмма с простой эвтектикой;
  - б) фазовая диаграмма с образованием устойчивого химического соединения (конгруэнтно плавящимся);
  - в) фазовая диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения (инконгруэнтно плавящимся);
  - г) фазовая диаграмма с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
  - д) фазовая диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии ( I и II вида);
  - е) фазовая диаграмма с полиморфизмом компонентов.
5. Правило рычага и его применение.

## Литература

1. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.шк., 1976. – 277с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш.шк., 1999. – С.152-156, 162-174.
3. Физическая химия. //Под ред. К.С.Краснова.– М.: Высш.шк., 1982. – С.319-324, 403-416.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Высш. шк., 1976. — С. 323–330, 410-420, 423-427.
5. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. М.: Высш. шк., 1974. — С.268–286.
6. Н.А.Колпакова, В.А.Колпаков, Л.С.Анисимова, С.В.Романенко. Физическая химия. Учебное пособие. Ч.1. – Томск: изд-во ТПУ, 1999. – С. 60-65, 71-85.

## Теоретическая часть

### Основные понятия и определения

**Фазовые равновесия** - равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия, а имеет место лишь переход компонентов из одной фазы в другую или другие.

**Независимые компоненты** - составляющие вещества, наименьшее число которых необходимо для однозначного выражения состава каждой фазы при любых условиях существования системы.

Если в системе нет химического взаимодействия между компонентами, то число независимых компонентов равно общему числу компонентов системы. Так для смеси, состоящей из газообразных водорода, гелия и аргона, между которыми нет химического взаимодействия, число независимых компонентов равно числу составляющих веществ, т.е. трем.

При наличии химического взаимодействия между компонентами в системе число независимых компонентов системы равно общему числу компонентов минус число уравнений, связывающих равновесные концентрации компонентов:

$$K = K_{\text{общ}} - \mathcal{U}.$$

В смеси трех газов  $HJ$ ,  $H_2$  и  $J_2$  (гомогенная однофазная система) возможна реакция  $H_2(z) + J_2(z) = 2HJ(z)$ . Между концентрациями трех веществ устанавливается соотношение, определяемое константой равновесия:

$$K_C = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$$

Поэтому, зная концентрации двух составляющих веществ, (например  $HJ$  и  $H_2$ ), можно определить концентрацию третьего ( $J_2$ ). Следовательно, для данного случая число независимых компонентов равно двум:  $K=3-1=2$ . Если концентрации водорода и йода в равновесной смеси одинаковы ( $C_{H_2} = C_{J_2}$ ), то  $K=3-2=1$ .

**Фаза** - гомогенная часть гетерогенной системы, находящаяся в одном и том же агрегатном (и модификационном) состоянии, обладающая одинаковыми свойствами и имеющая четкую границу раздела, при переходе через которую свойства системы меняются скачком.

**Число степеней свободы (вариантность системы)** – число независимых переменных (температура, давление, концентрация),

которые можно изменять в некоторых пределах так, чтобы число и природа фаз оставались прежними.

Если число степеней свободы равно нулю (инвариантная система), то нельзя изменять внешние и внутренние факторы системы (температуру, давление, концентрацию) без того, чтобы это не вызывало изменения числа фаз. Если число степеней свободы равно единице (моновариантная система), то возможно изменение в некоторых пределах одного из перечисленных параметров, и это не вызовет уменьшения или увеличения числа фаз.

### ***Правило фаз Гиббса***

Основным законом фазового равновесия является правило фаз Гиббса. Оно представляет собой математическое выражение условий равновесия системы, т.е. показывает количественную зависимость между числом степеней свободы системы ( $C$ ), числом независимых компонентов ( $K$ ) и числом фаз ( $\Phi$ ):

$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.1)$$

***Правило фаз Гиббса: в равновесной термодинамической системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.***

Если на равновесие в системе влияет  $n$  внешних факторов, то правило фаз Гиббса запишется:

$$C = K - \Phi + n \quad (2.2)$$

Из уравнения (2.2) следует, что число степеней свободы ( $C$ ) возрастает с увеличением числа независимых компонентов ( $K$ ) и уменьшается при росте числа фаз ( $\Phi$ ). При  $C=0$  в равновесии находится наибольшее число фаз. В общем случае, число фаз не может быть больше  $K+n$  (при  $C=0$ ):

$$\Phi \leq K + n \quad (2.3)$$

Если учитывать влияние только одного внешнего параметра, температуры при  $p=const$ , правило фаз Гиббса запишется:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (2.4)$$

Вариантность системы в данном случае называют условной.

Правилу фаз Гиббса не подчиняются коллоидные системы, в которых дисперсная фаза микроскопических размеров (фазы должны обладать макроскопическими размерами и поверхностную энергию можно не учитывать). Правило фаз неприменимо к неравновесным метастабильным состояниям (переохлажденная вода, перегретый пар и т.д.).

## **Физико-химический анализ** **Термический анализ**

Для построения фазовых диаграмм используют различные экспериментальные методы, наиболее эффективным из которых является метод физико-химического анализа. В основе физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости между значениями какого-либо физического свойства системы и факторами, определяющими ее равновесие. Физико-химические равновесия гетерогенных процессов можно исследовать двумя методами:

- аналитическим, основанным на предположении о том, что каждая фаза описывается своим частным фундаментальным уравнением:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots \quad (2.5)$$

- геометрическим, основанном на геометрическом изображении взаимосвязи различных свойств и параметров системы.

Основная задача физико-химического анализа – изучение превращений в равновесных системах посредством физических методов и построение диаграмм фазовых превращений.

**Диаграмма** – совокупность геометрических элементов (точек, линий, плоскостей и т.д.), которые изображают связь между параметрами, определяющими состояние системы и ее составом.

Исследование и построение диаграмм состояния основано на двух правилах - принципах непрерывности и соответствия.

1. Согласно **принципу непрерывности** при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (давление, температура и др.), свойства ее отдельных фаз изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа ее фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачком.

2. Согласно **принципу соответствия** каждой фазе или каждому комплексу равновесных фаз соответствует на диаграмме определенный геометрический образ (плоскость, кривая, точка и т.д.).

Наиболее общим современным способом определения равновесия между твердыми и жидкими фазами при некоторых температурах является метод термического анализа (термография).

**Метод термического анализа (термография)** – совокупность экспериментальных методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз. Сущность метода термического анализа заключается в том, что процессы, протекающие в веществе и сопровождающиеся тепловым эффектом, приводят к появлению изотермических остановок или изменения угла наклона кривой температура – время.

Различают: визуальный термический анализ (простая термография) и термический анализ, основанный на построении кривых охлаждения (дифференциальная термография). **Метод построения кривых охлаждения** (Н.С.Курнаков) основан на том, что пока в охлаждаемой системе не происходит никаких превращений, температура падает равномерно. Появление или исчезновение фаз сопровождается тепловыми эффектами, на кривой охлаждения появляются перегибы или происходит температурная остановка. Таким образом, по изломам на кривых охлаждения можно судить об изменении фазового состава исследуемой смеси (рис.2.1).

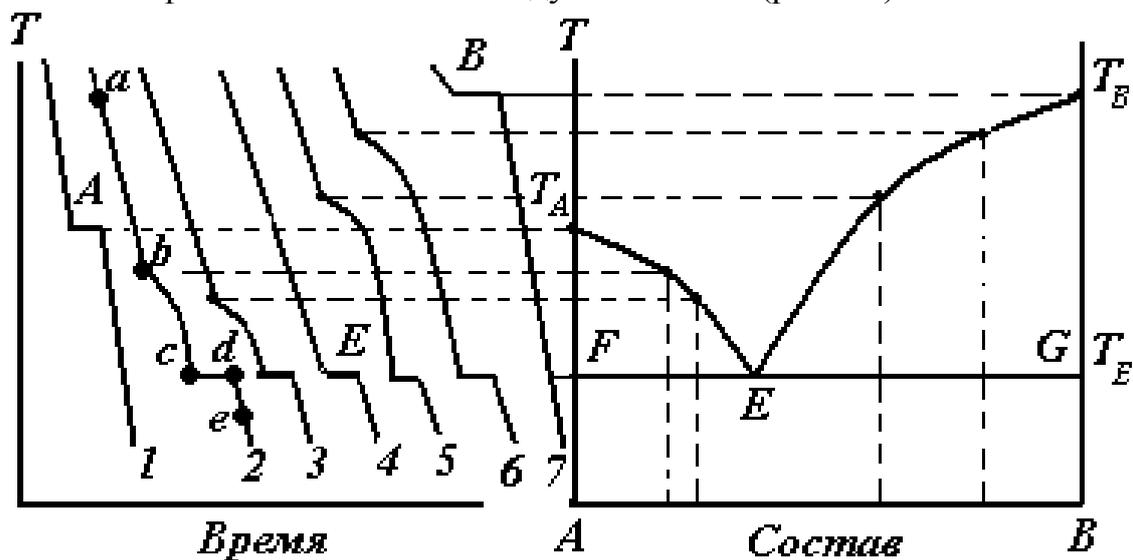


Рис.2.1. Построение диаграммы плавкости двухкомпонентной системы по кривым охлаждения.

Если медленно охлаждать чистое расплавленное вещество (кривая 1, рис. 2.1), то его кристаллизация вызовет температурную остановку, так как выделяющаяся скрытая теплота кристаллизации будет компенсировать отвод теплоты в окружающую среду. Поэтому на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Размер

горизонтального участка, т.е. длительность температурной остановки, зависят от количества вещества, от скорости охлаждения системы. Состав жидкой фазы при кристаллизации чистого вещества не изменяется, поэтому температура кристаллизации постоянна. Подобную кривую охлаждения дает смесь эвтектического состава (кривая 4).

Несколько сложнее кривые охлаждения смесей различного состава (кривые 2, 3, 5, 6). В этом случае до начала кристаллизации температура падает со временем практически линейно (участок *ab*, кривая 2). Однако, смесь в отличие от чистого вещества, кристаллизуется не при постоянной температуре (хотя процесс также является экзотермическим), а в некотором температурном интервале. Это обусловлено тем, что при выделении кристаллов одного из компонентов смесь обогащается вторым, и температура ее кристаллизации понижается. Поэтому на кривых охлаждения при температуре начала кристаллизации (точка *b*, кривая 2) происходит лишь излом кривой, так как скорость охлаждения уменьшается в результате выделения теплоты кристаллизации (участок *bc*, кривая 2).

Температура падает до тех пор, пока состав сплава (смеси) не станет эвтектическим (точка *c*). С этого момента будет кристаллизоваться эвтектика (мелкозернистая смесь кристаллов двух компонентов) при постоянной температуре (участок *cd*). В точке *d* расплав полностью исчезает и начинается охлаждение твердых фаз (участок *de*).

В результате исследования чистых веществ и нескольких смесей с различным содержанием компонентов получают серию кривых охлаждения. Затем строят диаграмму плавкости системы, откладывая по оси ординат температуру плавления (кристаллизации) чистых веществ, смесей (сплавов), а по оси абсцисс - состав в массовых, атомных и т.д. процентах, т.е. содержание одного из компонентов.

Точки *A*, *B* на диаграмме соответствуют 100%-ному содержанию компонентов *A* и *B*. Отсчет содержания компонента *B* начинается от точки *A*, где его содержание составляет 0%.

Построение фазовых диаграмм состояния является тонким и трудоемким исследованием. Однако большая ценность полученных с их помощью результатов вполне оправдывает затраченный труд. В минералогических системах диаграммы состояния позволяют судить о внутренней структуре минерала, об образовании различных соединений между компонентами и их составе, об образовании смешанных кристаллов, полиморфных превращениях и многих других особенностях внутреннего строения минерала.

## **Фазовые диаграммы состояния двухкомпонентных систем**

**Диаграмма состояния** - графическое изображение зависимости какого-либо свойства системы от ее состава.

Диаграммы состояния строят обычно в координатах температура – состав по экспериментальным данным. Они широко применяются при изучении различных минералов, силикатных систем, горных пород, металлических сплавов, водных растворов солей и др.

К основным типам диаграмм состояния двухкомпонентных конденсированных систем относятся:

- диаграмма с простой эвтектикой;
- диаграмма с образованием устойчивого химического соединения (конгруэнтно плавящимся);
- диаграмма с образованием неустойчивого химического соединения (инконгруэнтно плавящимся);
- диаграмма с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии;
- диаграмма с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (I и II вида);
- диаграмма с полиморфизмом компонентов.

Для таких систем при  $p = const$ , правило фаз Гиббса запишется:

$$C = 3 - \Phi \quad (2.6)$$

### **Диаграмма состояния системы с эвтектикой**

Наиболее проста диаграмма состояния системы, в которой компоненты неограниченного смешиваются в жидком состоянии, совершенно не смешиваются в твердом, химически не взаимодействуют друг с другом и не образуют твердых растворов.

Образование таких диаграмм наблюдается, как правило, в том случае, когда компоненты **A** и **B** имеют разные типы кристаллических решеток и различные размеры радиусов частиц решетки, или при наличии одинакового типа решетки резко различных радиусов частиц. Диаграмма состояния системы с простой эвтектикой для компонентов **A** и **B** схематически представлена на рис.2.2.

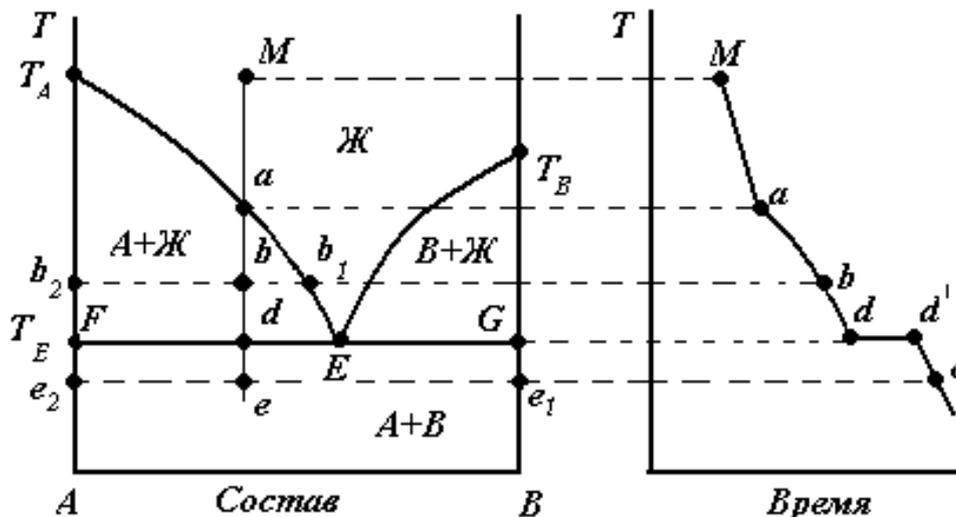


Рис.2.2. Диаграмма состояния системы с эвтектикой.

Любую фазовую диаграмму следует разбирать по следующему плану:

1. Описать все поля, все характерные линии и точки.
2. Построить кривую охлаждения из точки заданного состава.
3. Для каждого участка кривой охлаждения применить правило фаз Гиббса.
4. Определить состав всех соединений и записать их формулы.
5. Применить правило рычага к указанной точке.

<i>Значение полей</i>	
<b>Ж</b>	расплав
<b>A+Ж</b>	расплав + кристаллы компонента <b>A</b>
<b>B+Ж</b>	расплав + кристаллы компонента <b>B</b>
<b>A+B</b>	механическая смесь кристаллов компонентов <b>A</b> и <b>B</b>
<i>Значение линий</i>	
<b>T<sub>A</sub>E</b>	линия ликвидуса - каждая точка линии показывает состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами компонента <b>A</b> .
<b>E T<sub>B</sub></b>	линия ликвидуса - каждая точка линии показывает состав расплава, который находится в равновесии с кристаллами компонента <b>B</b>
<b>FEG</b>	линия солидуса (линия эвтектики) – каждая точка показывает состав системы, состоящей из расплава состава точки <b>E</b> , и двух твердых фаз – кристаллов компонента <b>A</b> и кристаллов компонента <b>B</b> , находящихся в равновесии. Ниже этой линии жидкая фаза отсутствует.

<i>Значение точек</i>	
$T_A$	температура плавления компонента $A$
$T_B$	температура плавления компонента $B$
$E$	точка эвтектики
$T_E$	температура эвтектики

**Эвтектика** – механическая смесь кристаллов двух компонентов, обладающая самой низкой температурой кристаллизации.

Механическая смесь кристаллов компонентов  $A$  и  $B$ , которая одновременно кристаллизуется при температуре  $T_E$  – **твердая эвтектика**. Твердая эвтектика состоит из равномерно распределенных мельчайших кристаллов обоих компонентов, что обуславливает ряд ценных механических свойств эвтектических сплавов.

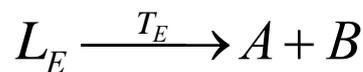
Точка  $E$  пересечения кривых  $T_A E$  и  $E T_B$  показывает температуру и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами компонента  $A$  и компонента  $B$  – **точка эвтектики**.

Расплав, состав которого соответствует точки  $E$  – **эвтектический расплав**.

На линии эвтектики  $FEG$  в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки  $E$  ( $L_E$ );
- кристаллы компонента  $A$ ;
- кристаллы компонента  $B$ .

По достижении температуры эвтектики ( $T_E$ ) наступает эвтектическая реакция – из расплава выделяются кристаллы обоих компонентов:



Линия, показывающая изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до его полной кристаллизации – **путь кристаллизации** (кривая  $Ma b_1 E$ ).

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой  $M$ .

Таблица 2.1

*Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки  $M$*

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
$M$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
$a$	Появляются первые кристаллы компонента $A$	2	1	Можно менять только температуру
$b$	Продолжают выпадать кристаллы компонента $A$ , состав расплава $b_1$ , состав твердой фазы $b_2$	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
$d$	Одновременно кристаллизуются компоненты $A$ и $B$ , на кривой охлаждения участок $d-d'$	3	0	Система инвариантна
$e$	Охлаждение механической смеси компонента $A$ состава $e_2$ и компонента $B$ состава $e_1$	2	1	Можно менять только температуру

### ***Определение количественных соотношений между фазами. Правило рычага***

***Фигуративной точкой*** называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы.

***Коннода (нода)*** – соединительная линия двух сопряженных точек (изотерма).

***Изоплета*** – линия постоянного состава.

Количественные соотношения между массами фаз гетерогенной системы находят с помощью правила рычага.

Рассмотрим систему, изображенную на рис.2.3.

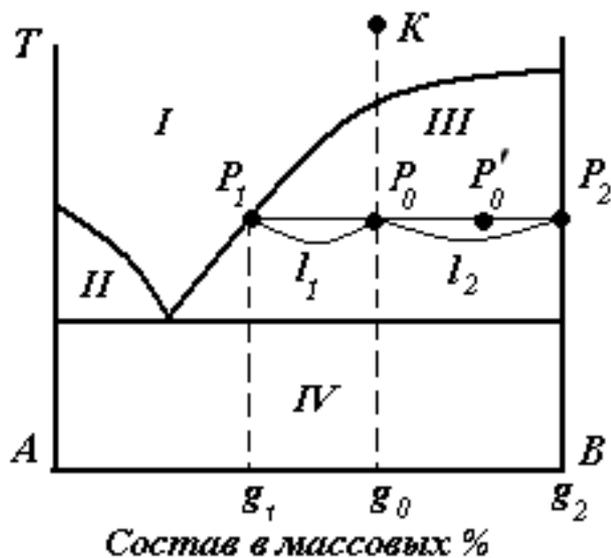


Рис.2.3. Фазовая диаграмма с эвтектикой для определения содержания компонентов по правилу рычага.

Точка  $K$  – ненасыщенный расплав состава  $g_0$ .

Точка  $P_0$ , состава  $g_0$ , отражает валовый (общий) состав.

Точки  $P_1$  состава  $g_1$  и  $P_2$  состава  $g_2$  отражают состав жидкой и твердой фаз соответственно (сопряженные точки).

$$P_0 = P_1 + P_2 \quad (2.7)$$

Составим материальный баланс по компоненту  $B$ .

$g_0$  - процентное содержание компонента  $B$  в системе;

$g_1$  - процентное содержание компонента  $B$  в жидкой фазе;

$g_2$  - процентное содержание компонента  $B$  в твердой фазе.

Материальный баланс компонента  $B$  можно описать уравнением:

$$\frac{P_0 g_0}{100} = \frac{P_1 g_1}{100} + \frac{P_2 g_2}{100} \quad (2.8)$$

Отсюда

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{g_2 - g_0}{g_0 - g_1} = \frac{l_2}{l_1} \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) называется правилом рычага.

**Правило рычага:** *отношение масс жидкой и твердой фазы, обратно пропорционально отношению отрезков, на которые делит данная фигуративная точка конноту (ноду).*

При изотермическом изменении валового состава от точки  $P_0$  до точки  $P'_0$  составы равновесных фаз не меняются и определяются теми же точками  $P_1$  и  $P_2$ , происходит относительное изменение масс жидкой и твердой фаз, которые вычисляются по правилу рычага. В нашем примере (рис. 2.3) масса расплава уменьшается, а масса кристаллов компонента  $B$  увеличивается.

Продолжительность температурной остановки на кривых охлаждения тем больше, чем ближе состав исходного расплава к составу эвтектики.

## *Химические соединения*

*Твердое химическое соединение постоянного состава* – однофазная система, имеющая одну кристаллическую решетку, в которой частицы компонентов правильно чередуются и соотношение между компонентами в кристаллической решетке одно и то же.

При образовании химического соединения:

- соотношение чисел атомов (молекул) соответствует стехиометрическим коэффициентам в его химической формуле (в общем виде химическое соединение двух элементов, например, металлов можно обозначить  $A_xB_y$ );
- образуется специфическая (отличная от элементов, составляющих химическое соединение) кристаллическая решетка с упорядоченным расположением в ней атомов или молекул компонентов.

Химическое соединение характеризуется определенной температурой плавления (диссоциации).

Так как химическое соединение характеризуется определенным соотношением компонентов, то это отражается на диаграмме вертикальной линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей данному соотношению компонентов в химическом соединении.

Химическое соединение устойчиво, если его можно нагреть без разложения до плавления – конгруэнтно плавящееся химическое соединение, и неустойчиво, если при нагревании оно разлагается – инконгруэнтно плавящееся химическое соединение. В зависимости от этого различают два типа диаграмм. Кроме того, возможно образование нескольких химических соединений между двумя компонентами.

## Фазовая диаграмма с конгруэнтно плавящимся химическим соединением

Если компоненты  $A$  и  $B$  образуют одно устойчивое химическое соединение состава  $A_xB_y$ , плавящееся без разложения, то на диаграмме состояния кривая ликвидуса образует максимум в точке  $D$  (рис.2.4). В этой точке состав кристаллической фазы совпадает с составом жидкой фазы. В случае, если максимум на диаграмме имеет острую форму, химическое соединение  $AB$  устойчиво при плавлении; если максимум «пологий», то химическое соединение частично диссоциирует при плавлении.

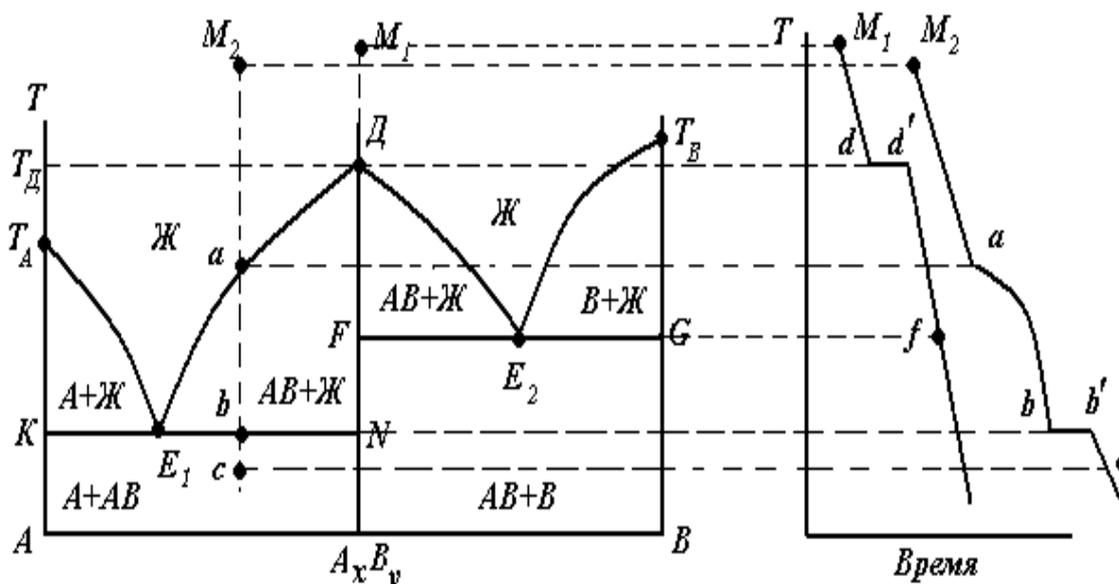


Рис.2.4. Диаграмма состояния системы с образованием химического соединения, плавящимся без разложения (конгруэнтно).

Как видно из рис.2.4, фазовая диаграмма представляет собой как бы две диаграммы с простой эвтектикой:  $A-AB$  и  $B-BA$ . Можно разделить такую диаграмму на две части по вертикали, соответствующей химическому соединению, и рассматривать каждую часть диаграммы отдельно.

Значение полей	
$Ж$	расплав
$A+Ж$	расплав + кристаллы $A$
$A+AB$	механическая смесь кристаллов $A$ и $A_xB_y$
$AB+Ж$	расплав + кристаллы $A_xB_y$

$B+Ж$	расплав + кристаллы $B$
$AB+B$	механическая смесь кристаллов $B$ и $A_xB_y$
<b>Значение линий</b>	
$T_A E_1 D E_2 T_B$	линия ликвидуса
$KE_1N$ и $FE_2G$	линии солидуса (эвтектические линии), ниже этих линий жидкой фазы нет
$T_A E_1$	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента $A$
$E_1 D E_2$	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами хим. соединения $A_xB_y$
$E_2 T_B$	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента $B$
<b>Значение точек</b>	
$T_A$	температура плавления компонента $A$
$T_B$	температура плавления компонента $B$
$T_D$	температура плавления химического соединения $A_xB_y$
$E_1$ и $E_2$	точки эвтектики
$D$	устойчивое химическое соединение состава $A_xB_y$

Состав химического соединения  $A_xB_y$  в точке  $D$  можно определить, зная состав соединения в молекулярных или массовых процентах.

**а.** Состав  $A_xB_y$  выражен в мольных процентах:

$$\frac{A}{B} = \frac{40\%}{60\%} = \frac{2}{3}, \text{ состав химического соединения } A_2B_3$$

$$\frac{A}{B} = \frac{50\%}{50\%} = \frac{1}{1}, \text{ состав химического соединения } AB ;$$

**б.** Состав  $A_xB_y$  выражен в массовых процентах:

$$\frac{A}{B} = \frac{40/M_A}{60/M_B} \approx \frac{1}{2}, \text{ состав химического соединения } AB_2.$$

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точками  $M_1$  и  $M_2$ . Точка  $M_1$  отвечает составу конгруэнтно плавящегося химического соединения  $A_xB_y$ . Число независимых компонентов

системы, образованных из одного химического соединения  $A_xB_y$  равно единице, и число степеней свободы в этом случае равно:

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

Таблица 2.2

Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава  
из точек  $M_1$  и  $M_2$

Точка	Что происходит	$\Phi$	$C$	Что означает число степеней свободы
$M_1$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
$D$	Появляются первые кристаллы $A_xB_y$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок $d-d'$	2	0	Система инвариантна
$F$	Охлаждается твердая фаза химического соединения $A_xB_y$	1	1	Можно менять только температуру
$M_2$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
$a$	Появляются первые кристаллы $A_xB_y$	2	1	Можно менять только температуру
$b$	Кристаллизуются компонент $A$ и химическое соединение $A_xB_y$ , на кривой охлаждения участок $b-b'$	3	0	Система инвариантна
$c$	Охлаждение механической смеси $A$ и $A_xB_y$	2	1	Можно менять только температуру

Диаграммы с конгруэнтно плавящимися химическими соединениями образуют системы:  $Ca-Mg$ ,  $Mg-Pb$ ,  $Mg-Sn$ ,  $NaF-AlF_3$ .

### Фазовая диаграмма с инконгруэнтно плавящимся химическим соединением

Диаграмма, когда компоненты  $A$  и  $B$  могут образовывать химическое соединение  $A_xB_y$ , плавящееся с разложением, т.е. инконгруэнтно, приведена на рис.2.5.

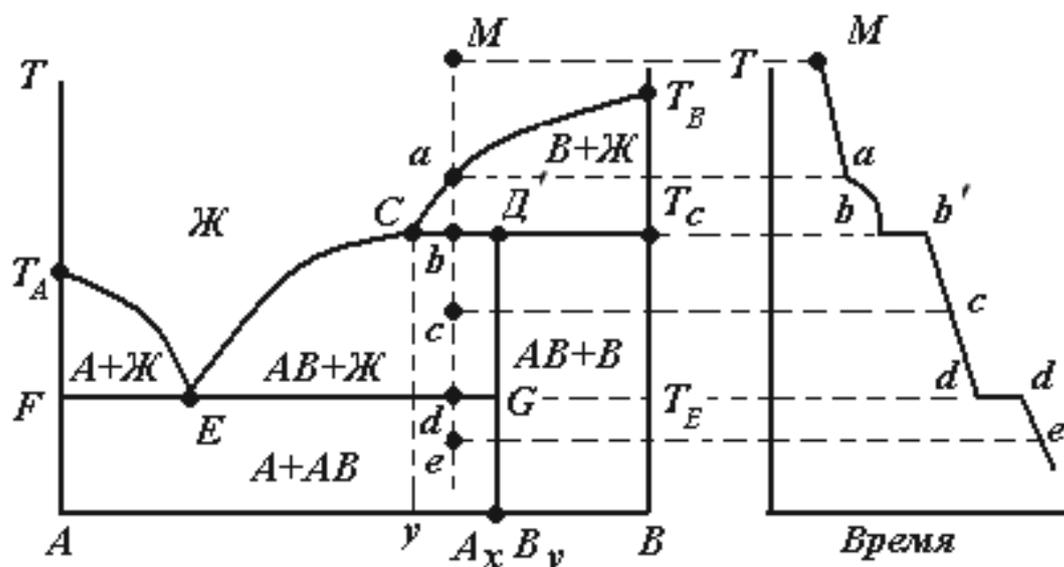


Рис.2.5. Диаграмма состояния системы с образованием химического соединения, плавящимся с разложением (инконгруэнтно).

Инконгруэнтно плавящееся химическое соединение  $A_xB_y$  устойчиво только ниже температуры  $T_C$ . При малейшем повышении температуры выше  $T_C$  химическое соединение распадается на две фазы: кристаллы компонента  $B$  и расплав состава  $y$  (точка  $C$ ).

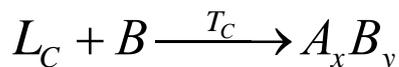
Значение полей	
$\mathbf{Ж}$	расплав
$\mathbf{A+Ж}$	расплав + кристаллы $A$
$\mathbf{A+AB}$	механическая смесь кристаллов $A$ и $A_xB_y$
$\mathbf{AB+Ж}$	расплав + кристаллы $A_xB_y$
$\mathbf{B+Ж}$	расплав + кристаллы $B$
$\mathbf{AB+B}$	механическая смесь кристаллов $B$ и $A_xB_y$
Значение линий	
$\mathbf{T_A E C T_B}$	линия ликвидуса

<b><i>FEG</i></b>	линия солидуса (линия эвтектики)
<b><i>T<sub>A</sub>E</i></b>	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента <b><i>A</i></b>
<b><i>EC</i></b>	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами неустойчивого химического соединения $A_xB_y$
<b><i>CT<sub>B</sub></i></b>	каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента <b><i>B</i></b>
<b><i>C D' T<sub>C</sub></i></b>	линия перитектики
<b><i>Значение точек</i></b>	
<b><i>T<sub>A</sub></i></b>	температура плавления компонента <b><i>A</i></b>
<b><i>T<sub>B</sub></i></b>	температура плавления компонента <b><i>B</i></b>
<b><i>T<sub>C</sub></i></b>	температура плавления неустойчивого химического соединения $A_xB_y$
<b><i>E</i></b>	точка эвтектики
<b><i>C</i></b>	точка перитектики
<b><i>D'</i></b>	неустойчивое химическое соединение состава $A_xB_y$

На перитектической прямой ***CD'T<sub>C</sub>*** в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки ***C*** ( $L_C$ );
- кристаллы  $A_xB_y$  состава точки ***D'***;
- кристаллы компонента ***B***.

По правилу фаз Гиббса число степеней свободы в точке ***C*** равно нулю ( $C=3-\Phi=3-3=0$ ), что указывает на постоянство температуры ***T<sub>C</sub>*** и состав расплава. Чтобы состав расплава не менялся, одновременно с кристаллизацией  $A_xB_y$  ранее выпавшие кристаллы компонента ***B*** должны растворяться, поддерживая постоянным содержание компонента ***B*** в расплаве. При этом происходит перитектическое превращение:



Точка ***C*** называется ***точкой перитектики***, температура ***T<sub>C</sub>*** - ***температурой перитектики***.

В точке перитектики, так же как и в точке эвтектики, в равновесии находятся расплав и две твердые фазы. Однако процессы при

охлаждении существенно различаются: в точке эвтектики одновременно выпадают две твердые фазы, а в точке перитектики – одна твердая фаза выпадает, а другая растворяется. На кривой охлаждения при  $T_C$  наблюдается горизонтальный участок  $b-b'$ .

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой  $M$ .

Таблица 2.3

*Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки  $M$*

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
$M$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава
$a$	Появляются первые кристаллы компонента $B$	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
$b$	Начинается кристаллизация хим. соединения $A_xB_y$ , ранее выпавшие кристаллы компонента $B$ растворяются, на кривой охлаждения горизонтальный участок $b-b'$	3	0	Система инвариантна
$c$	Продолжается кристаллизация $A_xB_y$ из расплава	2	1	Можно менять или температуру или состав расплава
$d$	Кристаллизуются компонент $A$ и химическое соединение $A_xB_y$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок $d-d'$	3	0	Система инвариантна
$e$	Охлаждение механической смеси $A$ и $A_xB_y$	2	1	Можно менять только температуру

Диаграммы с инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями образуют системы:  $Al_2O_3 - SiO_2$ ,  $CaSiO_3 - BaSiO_3$ ,  $Fe - P$ ,  $Li - Sn$  и др.

## ***Твердые растворы***

***Твердые растворы*** – гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

В отличие от механической смеси твердый раствор является однофазным, состоит из одного вида кристаллов и имеет одну кристаллическую решетку. В отличие от химического соединения твердый раствор существует не при строго определенном соотношении компонентов, а в интервале концентраций.

Строение твердых растворов на основе одного из компонентов системы таково, что в кристаллическую решетку одного компонента входят атомы другого компонента системы. Различают твердые растворы трех типов: внедрения, замещения и вычитания.

***Твердые растворы внедрения*** – растворы, при кристаллизации которых частицы (атомы, молекулы или ионы) одного компонента размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Они могут образовываться лишь при условии, что размеры частиц компонента, растворяющегося путем внедрения невелики. Так, в металлических сплавах диаметр атома растворяемого вещества обычно не превышает 0,6 диаметра атома основного металла – растворителя (растворение в металлах неметаллов – бора, углерода, водорода, азота).

По мере накопления внедряемого вещества устойчивость кристаллической решетки растворителя уменьшается. Поэтому концентрация растворяемого вещества не может быть выше некоторого предела – ограниченная растворимость.

***Твердые растворы замещения*** – растворы, при кристаллизации которых, частицы (атомы или ионы) растворяемого вещества замещают в узлах кристаллической решетки частицы растворителя. Для образования твердых растворов замещения необходимо, чтобы кристаллические структуры замещающего и замещаемого компонентов были достаточно близки, и чтобы радиусы атомов или ионов компонентов различались не очень сильно. При этих условиях замещение не вызывает чрезмерных напряжений в кристаллической решетке и устойчивыми могут быть твердые растворы любого состава. Таким образом, компоненты бинарной смеси, образующие твердые растворы замещения, могут быть неограниченно растворимы один в другом, и образовывать непрерывный ряд твердых растворов от 0 до 100% каждого из компонентов. Примером таких растворов может служить система  $AgCl-NaCl$ . Кристаллическая решетка обоих компонентов – кубическая гранецентрированная, длине ребра куба

элементарной ячейки  $AgCl$  составляет  $5,560 \text{ \AA}$ , у  $NaCl$   $5,628 \text{ \AA}$ ; радиусы ионов соответственно равны  $1,13 \text{ \AA}$  и  $0,98 \text{ \AA}$ .

**Твердые растворы вычитания** – растворы, образование которых связано с дефектами структуры, в которой имеются вакантные (не занятые) места.

Необходимо подчеркнуть, что в твердом растворе внедренные или замещенные атомы располагаются в хаотическом беспорядке. Об их равномерном распределении во всем кристалле можно говорить только в статистическом смысле, т.е. сопоставляя объемы, содержащие достаточно большое число кристаллических ячеек.

### Фазовая диаграмма с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Если два компонента неограниченно растворяются в твердом и жидком состоянии, то возможно существование только двух фаз – жидкого раствора (расплава) и твердого раствора. Диаграмма состояния с неограниченной растворимостью компонентов  $A$  и  $B$  в жидком и твердом состоянии представлена на рис.2.6.

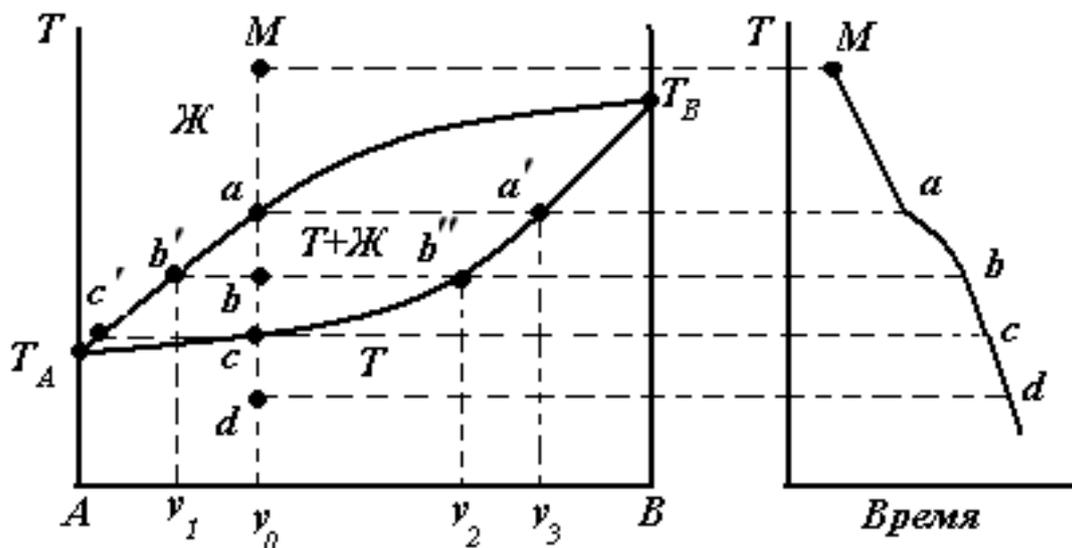


Рис.2.6. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии.

Значение полей	
<b>Ж</b>	расплав
<b>Т+Ж</b>	расплав + кристаллы твердого раствора
<b>Т</b>	твердый раствор

<i>Значение линий</i>	
$T_A a T_B$	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с твердым раствором
$T_A c T_B$	линия солидуса, каждая точка линии показывает состав твердого раствора, равновесного с расплавом
<i>Значение точек</i>	
$T_A$	температура плавления компонента <i>A</i>
$T_B$	температура плавления компонента <i>B</i>

Ниже линии солидуса  $T_A c T_B$  - область существования твердых растворов, выше линии ликвидуса  $T_A a T_B$  - область жидких растворов, между линиями солидуса и ликвидуса – область равновесного существования твердых и жидких растворов. Число компонентов системы равно двум, но твердый раствор, состоящий из двух компонентов, образует в твердом виде гомогенную однофазную ( $\Phi=1$ ) систему.

При неограниченной растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии в равновесии не может находиться более двух фаз, кристаллизации при постоянной температуре не наблюдается, на диаграмме и на кривых охлаждения отсутствуют горизонтальные линии (рис.6).

Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой *M*.

Таблица 2.4

*Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки M*

Точка	Что происходит	$\Phi$	$C$	Что означает число степеней свободы
<i>M</i>	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы
<i>a</i>	Появляются первые кристаллы твердого раствора состава $y_3$ из расплава состава $y_0$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы.
<i>b</i>	Продолжается кристаллизация твердого раствора состава $y_2$ из расплава состава $y_1$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы. Каждой температуре соответствует состав жидкой и твердой фаз.

<b><i>c</i></b>	Исчезает последняя капля жидкости. Состав твердого раствора равен составу расплава $y_0$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы
<b><i>d</i></b>	Продолжается охлаждение твердого раствора	1	2	Можно менять и температуру и состав твердого раствора

Во всем интервале кристаллизации (от точки  $M$  до точки  $c$ ) из жидкого расплава, имеющего исходную концентрацию  $y_0$ , выделяются кристаллы состава  $y_3$ , более богатые тугоплавким компонентом.

### ***Фазовые диаграммы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии***

Оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограниченно растворимы в твердом и не образуют химических соединений.

В системах такого рода возможно существование трех фаз:

- расплава;
- твердого раствора  $\alpha$  – внедрение компонента  $B$  в кристаллическую решетку компонента  $A$ ;
- твердого раствора  $\beta$  – внедрение компонента  $A$  в кристаллическую решетку компонента  $B$ .

Различают два типа диаграмм:

1. Диаграмма с эвтектикой (I типа) – твердые растворы образуют эвтектическую смесь.
2. Диаграмма с перитектикой (II типа) – твердые растворы образуют перитектическую смесь (один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры).

### Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов с эвтектикой (I типа)

Рассмотрим фазовую диаграмму образования твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов и с образованием эвтектической смеси (рис.2.7).

В такой системе не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты. Из расплава могут кристаллизоваться только твердые растворы  $\alpha$  или  $\beta$ .

Значение полей	
<b><math>\mathcal{Ж}</math></b>	расплав
<b><math>\alpha</math></b>	кристаллы твердого раствора $\alpha$
<b><math>\beta</math></b>	кристаллы твердого раствора $\beta$
<b><math>\alpha+\mathcal{Ж}</math></b>	расплав + кристаллы твердого раствора $\alpha$
<b><math>\beta+\mathcal{Ж}</math></b>	расплав + кристаллы твердого раствора $\beta$
<b><math>\alpha+\beta</math></b>	механическая смесь кристаллов твердых растворов $\alpha$ и $\beta$

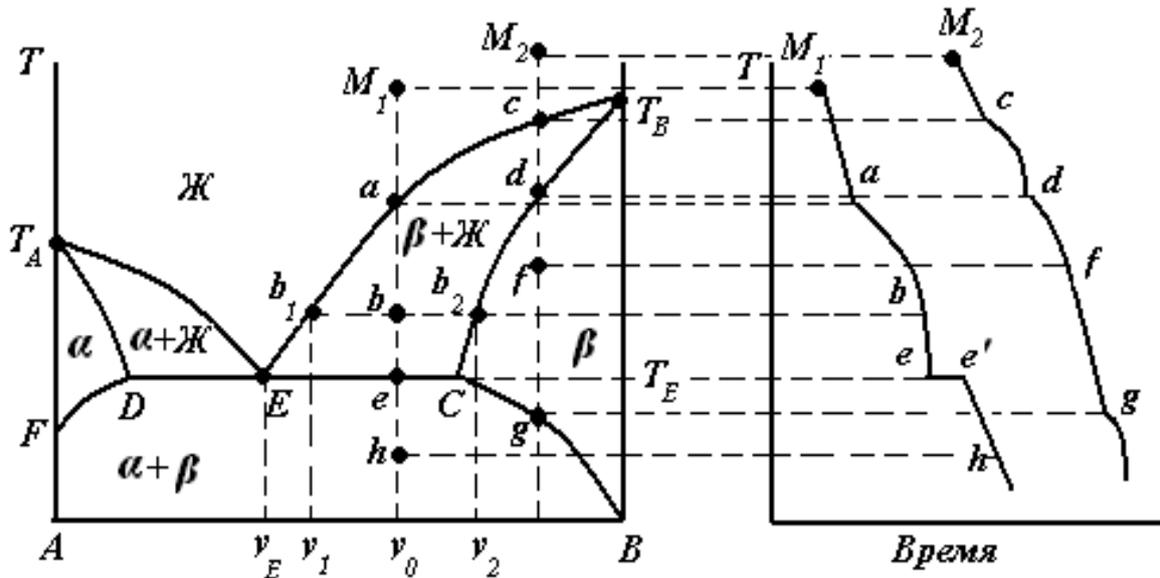


Рис.2.7. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии с эвтектикой.

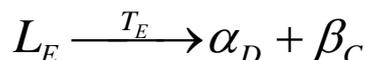
Значение линий	
<b><math>T_A E</math> и <math>E T_B</math></b>	линии ликвидуса, каждая точка линий показывает состав расплава, равновесного с твердыми растворами $\alpha$ и $\beta$ соответственно

$T_{AD}$ и $T_{BC}$	линии солидуса, каждая точка линий показывает составы твердых растворов $\alpha$ и $\beta$ , равновесных с расплавом
$DF$	состав равновесного твердого раствора $\alpha$ , определяет предельную растворимость $B$ в $A$
$CB$	состав равновесного твердого раствора $\beta$ , определяет предельную растворимость $A$ в $B$
$DEC$	линия эвтектики (ниже этой линии жидкой фазы не существует)
<b>Значение точек</b>	
$T_A$	температура плавления компонента $A$
$T_B$	температура плавления компонента $B$
$T_E$	температура эвтектики
$E$	точка эвтектики

На линии эвтектики  $DEC$  в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки  $E$  ( $L_E$ );
- кристаллы твердого раствора  $\alpha$  состава точки  $D$  ( $\alpha_D$ );
- кристаллы твердого раствора  $\beta$  состава точки  $C$  ( $\beta_C$ ).

По достижении температуры эвтектики ( $T_E$ ) наступает эвтектическая реакция – из расплава выделяются кристаллы обоих твердых растворов:



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точками  $M_1$  и  $M_2$ .

Таблица 2.5

*Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава  
из точек  $M_1$  и  $M_2$*

Точка	Что происходит	Ф	С	Что означает число степеней свободы
$M_1$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы
$\alpha$	Появляются первые кристаллы твердого раствора $\beta$ из расплава состава $y_0$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы. Каждой температуре соответствует состав жидкой и твердой фаз

Продолжение таблицы 2.5

<b><i>b</i></b>	Продолжается кристаллизация твердого раствора $\beta$ состава $y_2$ из расплава состава $y_1$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы. Каждой температуре соответствует состав жидкой и твердой фаз
<b><i>e</i></b>	Кристаллизуются твердый раствор $\alpha$ и твердый раствор $\beta$ . Состав расплава остается постоянным $y_E$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок $e-e'$	3	0	Температура ( $T_E$ ), состав твердых фаз и состав расплава постоянные
<b><i>h</i></b>	Продолжается охлаждение механической смеси твердых растворов $\alpha$ и $\beta$	2	1	Можно менять только температуру
<b><math>M_2</math></b>	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы
<b><i>c</i></b>	Появляются первые кристаллы твердого раствора $\beta$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы
<b><i>d</i></b>	Исчезает последняя капля расплава	2	1	Можно менять только температуру
<b><i>f</i></b>	Охлаждение твердого раствора $\beta$	1	1	Можно менять только температуру
<b><i>g</i></b>	Образуются кристаллы твердого раствора $\alpha$ , в твердом растворе $\beta$ уменьшается содержание компонента $A$	2	1	Каждой температуре соответствует определенный состав твердого раствора

## Диаграммы состояния с ограниченной растворимостью компонентов с перитектикой (II типа)

Рассмотрим фазовую диаграмму образования твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов и с образованием перитектической смеси (рис.2.8).

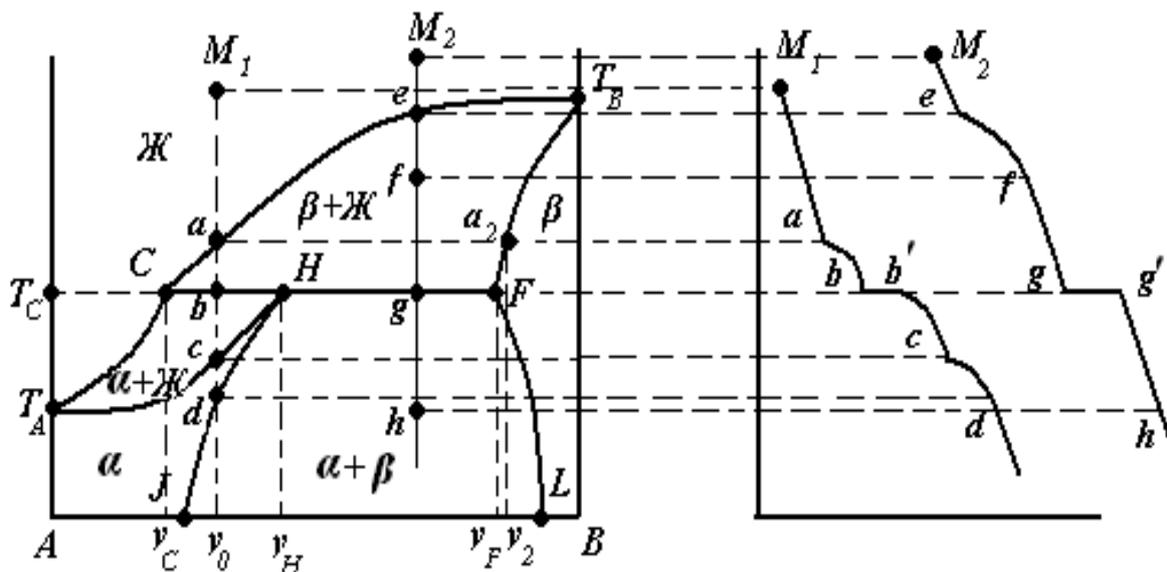


Рис.2.8. Диаграмма состояния системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии с перитектикой.

В этом случае один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры (температуры перитектики  $T_C$ ).

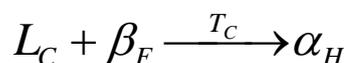
<i>Значение полей</i>	
<b>Ж</b>	расплав
<b>α</b>	кристаллы твердого раствора <b>α</b>
<b>β</b>	кристаллы твердого раствора <b>β</b>
<b>α+Ж</b>	расплав + кристаллы твердого раствора <b>α</b>
<b>β+Ж</b>	расплав + кристаллы твердого раствора <b>β</b>
<b>α+β</b>	механическая смесь кристаллов твердых растворов <b>α</b> и <b>β</b>
<i>Значение линий</i>	
<b><math>T_A</math></b> <b><math>T_C</math></b> и <b><math>T_B</math></b>	линии ликвидуса, каждая точка линий показывает состав расплава, равновесного с кристаллами твердых растворов <b>α</b> и <b>β</b> соответственно

$T_A H$ и $T_B F$	линии солидуса, каждая точка линий показывает составы твердых растворов $\alpha$ и $\beta$ , находящихся в равновесии с расплавом
$CHF$	линия перитектики
$HJ$	каждая точка показывает состав кристаллов твердого раствора $\alpha$ , равновесного с кристаллами $\alpha + \beta$ (линия расслоения)
$FL$	каждая точка показывает состав кристаллов твердого раствора $\beta$ , равновесного с кристаллами $\alpha + \beta$ (линия расслоения)
<b>Значение точек</b>	
$T_A$	температура плавления компонента $A$
$T_B$	температура плавления компонента $B$
$T_C$	температура перитектики
$C$	точка перитектики

На перитектической прямой  $CHF$  в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки  $C$  ( $L_C$ );
- кристаллы твердого раствора  $\alpha$  состава точки  $H$  ( $\alpha_H$ );
- кристаллы твердого раствора  $\beta$  состава точки  $F$  ( $\beta_F$ ).

Для поддержания постоянного состава расплава при кристаллизации твердого раствора  $\alpha$ , ранее выпавшие кристаллы твердого раствора  $\beta$ , должны растворяться. При этом происходит перитектическое превращение:



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точками  $M_1$  и  $M_2$ .

Таблица 2.6

*Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава  
из точек  $M_1$  и  $M_2$*

Точка	Что происходит	$\Phi$	$C$	Что означает число степеней свободы
$M_1$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы

Продолжение таблицы 2.6

<b>a</b>	Появляются первые кристаллы твердого раствора $\beta$ состава $y_2$ из расплава состава $y_0$	2	1	Каждой температуре соответствует состав жидкой и твердой фаз.
<b>b</b>	Кристаллизуются твердый раствор $\alpha$ состава $y_H$ , ранее выпавшие кристаллы твердого раствора $\beta$ состава $y_F$ переходят в расплав. Состав расплава остается постоянным $y_C$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок <b>b-b'</b>	3	0	Температура ( $T_C$ ), состав твердых фаз и состав расплава постоянные
<b>c</b>	Исчезает последняя капля расплава	2	1	Можно менять только температуру
<b>d</b>	Из кристаллов твердого раствора $\alpha$ образуются кристаллы твердого раствора $\beta$	2	1	Можно менять только температуру
$M_2$	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав жидкой фазы
<b>e</b>	Появляются первые кристаллы твердого раствора $\beta$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы.
<b>f</b>	Продолжают выпадать кристаллы твердого раствора $\beta$	2	1	Можно менять или температуру или состав жидкой фазы.
<b>g</b>	Исчезает последняя капля расплава, в результате перитектического превращения, появляются кристаллы $\alpha_H$ , на кривой охлаждения горизонтальный участок <b>g-g'</b>	3	0	Температура ( $T_C$ ), состав твердых фаз и состав расплава постоянные
<b>h</b>	Охлаждение механической смеси твердых растворов $\alpha$ и $\beta$	2	1	Можно менять только температуру

### *Диаграммы состояния эвтектического типа с полиморфизмом компонентов*

**Полиморфизм** – явление образования чистым веществом нескольких кристаллических фаз, имеющих одинаковый кристаллический состав, но различающихся по физическим свойствам.

Рассмотрим фазовую диаграмму эвтектического типа с полиморфным превращением компонента **B** (рис.2.9).

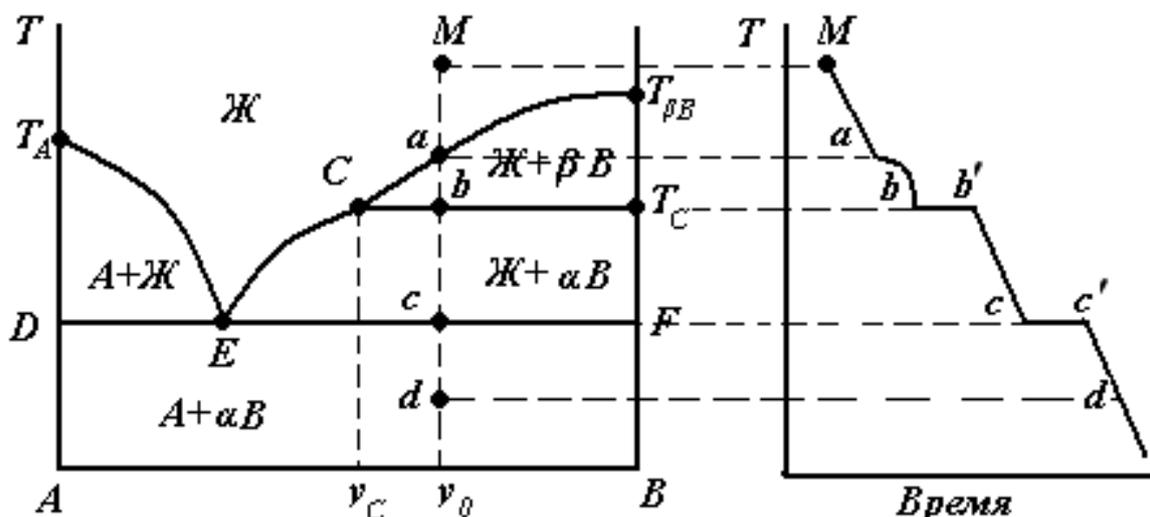


Рис.2.9. Диаграмма состояния системы с полиморфным превращением компонента **B**.

Превращение одной полиморфной модификации в другую при  $p=const$  происходит при одной строго определенной температуре ( $T_C$ ).

<i>Значение полей</i>	
<b>Ж</b>	расплав
<b>A+Ж</b>	расплав + кристаллы компонента <b>A</b>
<b>βB+Ж</b>	расплав + кристаллы компонента <b>B</b> модификации <b>β</b>
<b>αB+Ж</b>	расплав + кристаллы компонента <b>B</b> модификации <b>α</b>
<b>A+αB</b>	механическая смесь кристаллов компонента <b>A</b> и компонента <b>B</b> модификации <b>α</b>
<i>Значение линий</i>	
<b>T<sub>A</sub> E</b>	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами компонента <b>A</b>

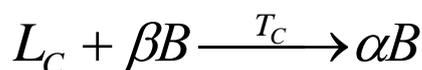
<b><i>EC</i></b>	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами <b><i>B</i></b> модификации <b><i>α</i></b>
<b><i>CT<sub>βV</sub></i></b>	линия ликвидуса, каждая точка линии показывает состав расплава, равновесного с кристаллами <b><i>B</i></b> модификации <b><i>β</i></b>
<b><i>DF</i></b>	линия солидуса (эвтектическая линия), ниже этой линии жидкая фаза отсутствует
<b><i>CT<sub>C</sub></i></b>	линия полиморфного превращения
<b><i>Значение точек</i></b>	
<b><i>T<sub>A</sub></i></b>	температура плавления компонента <b><i>A</i></b>
<b><i>T<sub>βV</sub></i></b>	температура плавления компонента <b><i>B</i></b> модификации <b><i>β</i></b>
<b><i>T<sub>C</sub></i></b>	температура полиморфного превращения
<b><i>E</i></b>	точка эвтектики
<b><i>C</i></b>	точка полиморфного превращения

В точке ***C*** в равновесии находятся три фазы: расплав состава ***y<sub>C</sub>***, кристаллы компонента ***B*** модификации ***β*** и кристаллы компонента ***B*** модификации ***α***. Число степеней свободы равно нулю ( $C=3-3=0$ ).

На линии полиморфного превращения ***CT<sub>C</sub>*** в равновесии находятся три фазы:

- расплав состава точки ***C*** (***L<sub>C</sub>***);
- кристаллы компонента ***B*** модификации ***β*** (***βB***);
- кристаллы компонента ***B*** модификации ***α*** (***αB***).

Для поддержания постоянного состава расплава при кристаллизации компонента ***B*** модификации ***α***, ранее выпавшие кристаллы компонента ***B*** модификации ***β***, должны растворяться. При этом происходит полиморфное превращение:



Рассмотрим процесс охлаждения расплава, заданного точкой ***M***.

Таблица 2.7

*Результат рассмотрения процесса охлаждения расплава из точки ***M****

Точка	Что происходит	Φ	С	Что означает число степеней свободы
<b><i>M</i></b>	Охлаждение расплава	1	2	Можно менять температуру и состав расплава

Продолжение таблицы 2.7

<b>a</b>	Появляются первые кристаллы компонента <b>B</b> модификации <b><math>\beta</math></b>	2	1	Можно менять только температуру
<b>b</b>	Полиморфное превращение, кристаллы <b>B</b> модификации <b><math>\beta</math></b> переходят в расплав, из которого выпадают кристаллы <b>B</b> модификации <b><math>\alpha</math></b> , на кривой охлаждения - горизонтальный участок <b>b-b'</b>	3	0	Система инвариантна
<b>c</b>	Исчезает последняя капля расплава, кристаллизуются <b>A</b> и <b>B</b> модификации <b><math>\alpha</math></b> , на кривой охлаждения горизонтальный участок <b>c-c'</b>	3	0	Система инвариантна
<b>d</b>	Охлаждение механической смеси компонентов <b>A</b> и <b>B</b> модификации <b><math>\alpha</math></b>	2	1	Можно менять только температуру.

### **Сложные диаграммы плавкости двухкомпонентных систем**

Рассмотрим сложную диаграмму плавкости системы А-В (рис.2.10 (а)).

- определим характер взаимодействия компонентов в жидком и твердом состояниях;
- выясним смысл всех полей, линий и характерных точек: укажем для них число и наименование фаз (с указанием состава фаз);
- рассмотрим процесс охлаждения системы, заданной точкой, лежащей в области гомогенной жидкой фазы;
- основываясь на принципе непрерывности и правиле фаз Гиббса, построим кривые охлаждения в координатах температура-время;
- определим, что означает число степеней свободы  $S$  в некоторых точках диаграммы.

Обозначим на диаграмме точки буквами, поля - цифрами:

- I** расплав;
- II** расплав + кристаллы компонента А;
- III** Ж1+Ж2;
- IV** расплав + кристаллы компонента А;
- V** расплав + кристаллы устойчивого химического соединения Д;
- VI** расплав + кристаллы устойчивого химического соединения Д;
- VII** кристаллы компонента А + кристаллы устойчивого химического соединения Д;
- VIII** расплав + кристаллы твердого раствора  $\beta$ ;
- IX** расплав + кристаллы неустойчивого химического соединения Д';
- X** кристаллы неустойчивого химического соединения Д' + кристаллы твердого раствора  $\beta$ ;
- XI** кристаллы твердого раствора  $\beta$ ;
- XII** кристаллы устойчивого химического соединения Д + кристаллы неустойчивого химического соединения Д'.

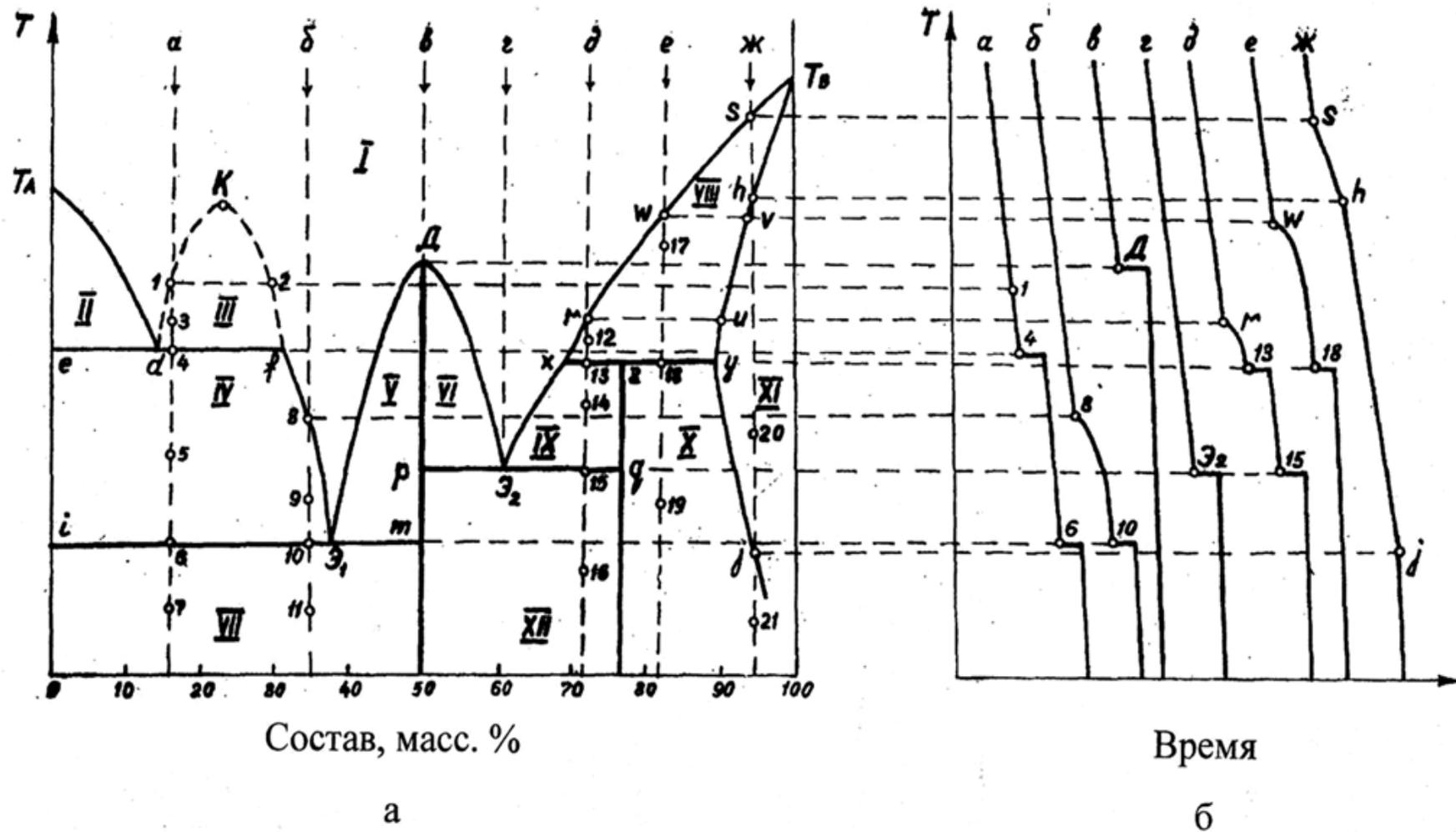


Рис.2.10. Диаграмма состояния системы А-В (а) и кривые охлаждения системы А-В (б).

Таблица 2.8

*Результаты рассмотрения процесса охлаждения на сложной диаграмме системы А-В*

Точка	Что происходит в данной точке	Название фаз	Число	
			Ф	С
<i>a</i>	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2
1	Начинается расслоение расплава с образованием гетерогенной системы	$Ж_1+Ж_2$	2	1
3	Продолжается расслоение расплава	$Ж_1+Ж_2$	2	1
4	Начинается кристаллизация компонента А	расплав + кристаллы А	3	0
5	Продолжается кристаллизация компонента А	расплав + кр. компонента А	2	1
6	Кристаллизуются компонент А и устойчивое химическое соединение Д, исчезает последняя капля жидкой фазы	расплав + кристаллы А + кристаллы Д	3	0
7	Продолжается охлаждение двух твердых фаз	кристаллы А + кристаллы Д	2	1
<i>b</i>	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2
8	Начинается кристаллизация компонента А	расплав + кристаллы А	2	1
9	Продолжается кристаллизация компонента А	расплав + кристаллы А	2	1
10	Кристаллизуются компонент А и устойчивое химическое соединение Д, исчезает последняя капля жидкой фазы	расплав + кристаллы А + кристаллы Д	3	0
11	Продолжается охлаждение двух твердых фаз	кристаллы А + кристаллы Д	2	1
<i>в</i>	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2

Продолжение таблицы 2.8

Д	Кристаллизация устойчивого химического соединения Д	расплав + кристаллы Д	2	0*
з	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2
Э <sub>2</sub>	Кристаллизуются устойчивое химическое соединение Д и неустойчивое химическое соединение Д', исчезает последняя капля жидкой фазы	расплав + кристаллы Д + кристаллы Д'	3	0
д	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2
г	Кристаллизация твердого раствора β из расплава	Расплав + кристаллы β	2	1
12	Продолжается кристаллизация твердого раствора β	Расплав + кристаллы β	2	1
13	Начинается кристаллизация неустойчивого химического соединения Д', растворяются ранее выпавшие кристаллы твердого раствора β	Расплав + кристаллы β + кристаллы Д'	3	0
14	Продолжается кристаллизация неустойчивого химического соединения Д'	расплав + кристаллы Д'	2	1
15	Кристаллизуются устойчивое химическое соединение Д и неустойчивое химическое соединение Д', исчезает последняя капля жидкой фазы	расплав + кристаллы Д + кристаллы Д'	3	0
16	Продолжается охлаждение механической смеси двух твердых фаз: устойчивого хим.соединения Д и неустойчивого хим. соединения Д'	кристаллы Д + кристаллы Д'	2	1
е	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2

Окончание таблицы 2.8

<i>W</i>	Кристаллизация твердого раствора $\beta$ из расплава	Расплав + кристаллы $\beta$	2	1
17	Продолжается кристаллизация твердого раствора $\beta$	Расплав + кристаллы $\beta$	2	1
18	Начинается кристаллизация неустойчивого химического соединения $D'$ при одновременной кристаллизации твердого раствора $\beta$ , исчезает последняя капля жидкой фазы	Расплав + кристаллы $\beta$ + кристаллы $D'$	3	0
19	Продолжается охлаждение механической смеси твердых фаз: твердого раствора $\beta$ и неустойчивого химического соединения $D'$	кристаллы $\beta$ + кристаллы $D'$	2	1
<i>ж</i>	Охлаждение жидкой фазы	расплав	1	2
<i>S</i>	Кристаллизация твердого раствора $\beta$ из расплава	Расплав + кристаллы $\beta$	2	1
<i>h</i>	Заканчивается кристаллизация твердого раствора $\beta$	Расплав + кристаллы $\beta$	2	1
20	Продолжается охлаждение твердого раствора $\beta$	кристаллы $\beta$	1	2
<i>j</i>	Образуются кристаллы неустойчивого химического соединения $D'$ , в твердом растворе $\beta$ уменьшается содержание компонента А	кристаллы $\beta$ + кристаллы $D'$	2	1
21	Продолжается охлаждение механической смеси двух твердых фаз и изменение состава кристаллов твердого раствора $\beta$	кристаллы $\beta$ + кристаллы $D'$	2	1

\*При таком составе система ведет себя как однокомпонентная, поэтому  $C = K - \Phi + I = 1 - 2 + 1 = 0$ .

Таблица 2.9

*Значение числа степеней свободы для точек на сложной диаграмме*

Точка	C	Что означает число степеней свободы
<i>a</i>	2	Можно произвольно изменять и состав и температуру
3	1	Каждой температуре соответствуют определенные составы двух равновесных жидких фаз
4	0	Температура и составы равновесных фаз постоянны и имеют определенное заданное значение
5	1	Каждой температуре соответствует определенный состав жидкой фазы
6	0	Температура и составы равновесных фаз имеют определенное значение
7	1	Можно произвольно изменять температуру, составы равновесных фаз - постоянные величины
<i>Д</i>	0	Температура плавления устойчивого химического соединения имеет определенное значение
<i>W</i>	1	Каждой температуре соответствует определенный состав жидкой фазы
17	1	Каждой температуре соответствует определенный состав жидкой фазы
18	0	Температура и составы равновесных фаз имеют определенное значение
19	1	Каждой температуре соответствует определенный состав твердого раствора

## **Экспериментальная часть**

### **Построение диаграммы плавкости бинарной системы фенол - нафталин**

#### **Цель работы:**

Методом термического анализа построить диаграмму плавкости системы фенол - нафталин.

#### **Задачи:**

1. Построить кривые охлаждения смеси компонентов фенола и нафталина различного состава.

2. Провести анализ кривых охлаждения и определить температуры фазовых переходов для различных смесей. По полученным данным построить диаграмму состояния системы фенол-нафталин.
3. Провести полный анализ диаграммы: определить значение полей, линий и точек на диаграмме, определить тип равновесия между тремя фазами.

#### **Приборы и реактивы:**

- электрическая плитка;
- водяная баня;
- 11 пробирок с пробками, содержащие как чистые компоненты (фенол и нафталин), так и их смеси в различных соотношениях. В отверстия пробок вставлены термометры со шкалой на 100°C и проволочные мешалки;
- секундомер.

#### **Обоснование работы:**

Для построения диаграммы состояния двухкомпонентной системы фенола ( $C_6H_5OH$ ) и нафталина ( $C_{10}H_8$ ) методом термического анализа необходимо построить кривые охлаждения, как чистых компонентов, так и их смесей в различных соотношениях. Для построения этой диаграммы достаточно использовать несколько смесей составленных через 10% во всем возможном диапазоне изменения концентраций. Все смеси, необходимые для выполнения работы, приготовлены заранее и находятся в пробирках.

#### **Порядок выполнения работы:**

1. Пробирки, содержащие чистые компоненты и их смеси, нагревают на водяной бане до температуры 90°C.
2. Пробирки охлаждают при комнатной температуре с фиксированием через каждые 60 секунд значения температуры в каждой пробирке. Измерения проводят до тех пор, пока температура смеси в пробирке в течение 5 минут не будет меняться в интервале температур (29 ÷ 25°C).
3. Строят кривые охлаждения – графики зависимости температуры от времени охлаждения.
4. Проводят анализ кривых охлаждения и по перегибам и температурным остановкам определяют температуры фазовых переходов для исследуемых смесей.
5. На основании полученных данных строят фазовую диаграмму системы фенол-нафталин, проводят полный анализ диаграммы.

# Электрическая проводимость растворов электролитов

## План коллоквиума по теме «Электрическая проводимость растворов электролитов»

1. Электролиты и особенности их поведения в растворах. Основы теории Аррениуса.
2. Сильные и слабые электролиты. Привести примеры. Степень диссоциации и константа диссоциации слабого электролита. Математические выражения этих понятий. Зависимость степени диссоциации от концентрации электролита. Факторы, влияющие на степень диссоциации электролита. Ионное произведение воды. Понятие рН раствора.
3. Удельная электрическая проводимость раствора электролита, физический смысл, размерность. Факторы, влияющие на удельную электрическую проводимость: концентрация, скорость движения ионов и др.
4. Молярная электрическая проводимость раствора электролита, размерность, физический смысл, связь с удельной электрической проводимостью. Факторы, влияющие на молярную электрическую проводимость: концентрация сильных и слабых электролитов, скорость и подвижность ионов электролита, температура. Закон Кольрауша.
5. Кондуктометрия и ее практическое применение.
6. Порядок и методика выполнения работы. Схема установки для измерения электрической проводимости растворов электролитов.

### Литература

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш.шк., 1999. – С.225–229, 234–242.
2. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. М.: Высш.шк., 1976. – 277с.
3. Физическая химия. //Под ред. К.С.Краснова.– М.: Высш.шк., 1982. – С.458–463, 465-466.
4. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Высш. шк., 1972. — С. 429–433, 456–466.
5. Краткий справочник физико–химических величин. Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А. – Л.: Химия, 1978. — С. 182 – 198.

## Теоретическая часть

### *Растворы электролитов*

Различают две основные группы проводников электрического тока: проводники первого рода, электрическая проводимость которых обусловлена электронами; проводники второго рода, обладающие ионной проводимостью. Вещества, проводящие электрический ток своими ионами, называются электролитами.

Согласно *теории Аррениуса* электролиты при растворении диссоциируют на положительно (катионы) и отрицательно (анионы) заряженные ионы. Причина электролитической диссоциации заключается во взаимодействии молекул растворяемого вещества и растворителя.

Электролиты при растворении могут диссоциировать на ионы полностью или частично. Для характеристики полноты диссоциации электролита Аррениус ввел понятие *степени диссоциации* ( $\alpha$ ): отношение числа молекул электролита, распавшихся в растворе на ионы, к первоначальному числу его молекул в растворе. Степень диссоциации электролита в растворе зависит от его природы, концентрации, природы растворителя, температуры и присутствия посторонних электролитов.

Все электролиты условно разделяют на сильные и слабые. ***Сильные электролиты*** в растворах диссоциируют практически нацело ( $\alpha \approx 1$ ). К ним относятся вещества, у которых межчастичные связи преимущественно электростатические (соли, сильные кислоты и основания  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$  и др.).

***Слабые электролиты*** — вещества с преимущественно ковалентными связями (большинство органических веществ —  $CH_3COOH$ , пиридин, некоторые неорганические кислоты и основания —  $H_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2S$ ,  $NH_4OH$  и др.). Слабые электролиты диссоциируют частично и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами.

***Электролиты — химические соединения полностью либо частично диссоциирующие на ионы в растворе.***

### ***Константа диссоциации слабого электролита***

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между ионами и молекулами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение для константы

равновесия. Например, для диссоциации типичного слабого электролита уксусной кислоты



константа равновесия, выраженная через молярные концентрации реагентов ( $C_i$ ) имеет вид:

$$K_D = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (3.1)$$

Константа равновесия процесса диссоциации слабого электролита называется *константой диссоциации*  $K_D$ . Величина  $K_D$  зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры и характеризует способность данного электролита распадаться на ионы в растворе. Чем больше  $K_D$ , тем легче и полнее диссоциирует электролит в растворе.

Многоосновные кислоты и основания диссоциируют ступенчато, каждая из ступеней характеризуется своей константой диссоциации.

Для одно-одновалентного электролита связь между константой и степенью диссоциации электролита выражает **закон разбавления Оствальда**:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (3.2)$$

где  $C$  - молярная концентрация электролита, моль/л (моль/дм<sup>3</sup>).

### **Электрическая проводимость растворов электролитов**

**Электрическая проводимость** ( $L$ )- это способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. По физическому смыслу электрическая проводимость обратна сопротивлению ( $R$ ).

$$L = \frac{1}{R} = \frac{S}{l\rho} \quad (3.3)$$

где:  $\rho$  - удельное сопротивление, Ом/м;  $S$  – поперечное сечение проводника, м<sup>2</sup>;  $l$  - длина проводника, м.

Различают удельную и молярную электрические проводимости растворов электролитов.

**Удельная электрическая проводимость** раствора электролита ( $\kappa$ ) – электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$ , расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга. Удельная электрическая проводимость является величиной, обратной удельному сопротивлению.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} \quad (3.4)$$

Единицей измерения удельной электрической проводимости является  $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} = \text{См/м}$ .

В электрохимии часто пользуются традиционным определением удельной электрической проводимости: это проводимость столбика вещества длиной  $1 \text{ см}$  и с сечением  $1 \text{ см}^2$ . При этом размерность  $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1} = \text{См/см}$ .

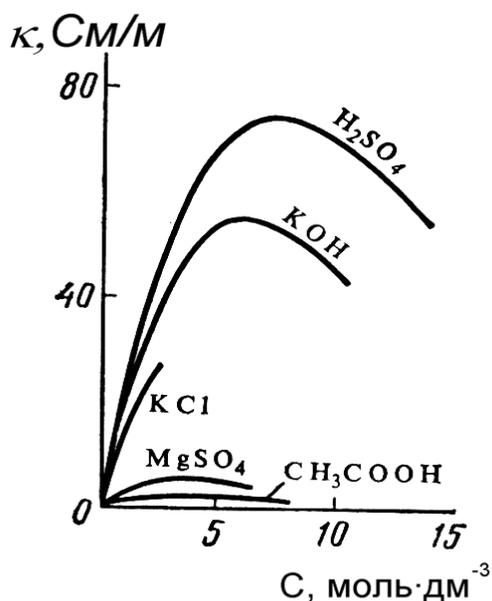


Рис. 3.1. Зависимость удельной электрической проводимости сильных и слабых электролитов от концентрации раствора.

Удельная электрическая проводимость электролитов определяется количеством и зарядом ионов, переносящих электричество, а также скоростью их движения в электрическом поле.

График зависимости  $\kappa$  от концентрации раствора для сильных электролитов представляет собой кривую с четко выраженным максимумом, а для слабых — этот максимум в значительной степени размыт и практически не проявляется (рис. 3.1).

В области малых концентраций растворов сильных и слабых электролитов рост электрической проводимости обусловлен увеличением количества ионов — переносчиков электричества.

При увеличении концентрации растет плотность раствора, что снижает скорость движения ионов, при этом у слабых электролитов

заметно снижается степень диссоциации, поэтому  $\kappa$  для умеренно слабых электролитов начинает уменьшаться в области значительно более разбавленных растворов и роста электропроводности практически не наблюдается, а максимум на кривой получается очень пологим.

Повышение температуры на 1 К увеличивает удельную электропроводность на 2–2,5 % за счет понижения вязкости раствора и уплотнения гидратированных ионов, а для растворов слабых электролитов — за счет увеличения степени диссоциации в случае эндотермической реакции растворения электролита.

На величину удельной электрической проводимости, кроме перечисленных факторов, влияет валентность (заряд) иона: чем больше заряд иона, тем большее количество электричества он переносит. Так, двухвалентный анион отдает аноду два электрона, в то время как одновалентный — только один.

Давление не оказывает заметного влияния на удельную электрическую проводимость. Таким образом, удельная электрическая проводимость зависит от многих факторов, но, как это следует из определения, она не относится к определенному количеству вещества (концентрация раствора между электродами находящимися на расстоянии 1 м не оговорена и может быть любой). В связи с этим в электрохимии введено понятие молярной электрической проводимости раствора электролита. В более ранних изданиях учебной литературы этот тип электрической проводимости называется эквивалентной.

**Молярная электрическая проводимость** раствора электролита ( $\lambda$ )- электрическая проводимость объема раствора электролита, содержащего 1 моль-эквивалент растворенного вещества, находящегося между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии 1 м друг от друга. Единицей измерения молярной электрической проводимости является  $[\lambda] = \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ .

Удельная и молярная электрические проводимости связаны между собой соотношением:

$$\lambda = \frac{1000}{C} \kappa \quad (3.5)$$

где  $C$  - молярная концентрация растворенного вещества, моль/л;  $\lambda$  - молярная электрическая проводимость,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ ;  $\kappa$  - удельная электрическая проводимость,  $\text{См} / \text{м}$ .

Зависимость  $\lambda$  от скорости движения для одно-одновалентных ионов выражается уравнением:

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-) \quad (3.6)$$

где  $u_+$  и  $u_-$  — абсолютные скорости движения положительных и отрицательных ионов соответственно.

Для сильных электролитов можно принять  $\alpha = 1$ , поэтому

$$\lambda = F(u_+ + u_-) \quad (3.7)$$

Произведения  $\lambda_+ = Fu_+$  и  $\lambda_- = Fu_-$  называются подвижностями ионов, тогда:

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (3.8)$$

Для предельно разбавленных растворов ( $C \rightarrow 0$ ,  $\alpha \rightarrow 1$ ) справедливо равенство:

$$\lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (3.9)$$

где  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  подвижности ионов при предельном (бесконечном) разведении, являются специфическими величинами для ионов,  $\lambda_\infty$  - электрическая проводимость гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.

Уравнение (3.8) справедливо как для сильных, так и для слабых электролитов и называется **законом независимого движения ионов Кольрауша** (законом аддитивности электрической проводимости). Согласно закону Кольрауша, молярная электрическая проводимость при предельном разведении равна сумме подвижностей ионов при предельном разведении.

Численные значения подвижностей ионов  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  в настоящее время оценены практически для всех ионов и приводятся в справочниках. Например, пользуясь справочными данными, молярную электрическую проводимость предельно разбавленного раствора уксусной кислоты  $\lambda^\infty$  можно определить:

$$\lambda_\infty = \lambda_{CH_3COO^-}^\infty + \lambda_{H^+}^\infty = 35 + 315 = 350 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1} \text{ экв}^{-1}.$$

Сравнение численных значений для  $\lambda^\infty$  различных ионов показывает, что аномально высокими величинами электропроводностей в водном растворе обладают ионы гидроксония  $H_3O^+$  и гидроксила  $OH^-$ . Это объясняется эстафетным механизмом перемещения указанных ионов в растворе. Поэтому растворы кислот и щелочей по сравнению с растворами солей при одинаковых концентрациях обладают большей электрической проводимостью.

В разбавленных растворах слабых электролитов электрическое взаимодействие между ионами мало, поэтому

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (3.10)$$

Из выражения (3.10) следует, что степень диссоциации раствора слабого электролита при изменении концентрации можно определить, используя экспериментальные данные значений молярной электрической проводимости его разбавленных растворов. Так как  $\lambda^\infty$  для электролита постоянна, то изменение электрической проводимости разбавленных растворов слабого электролита при изменении его концентрации определяется только зависимостью  $\alpha$  от концентрации раствора.

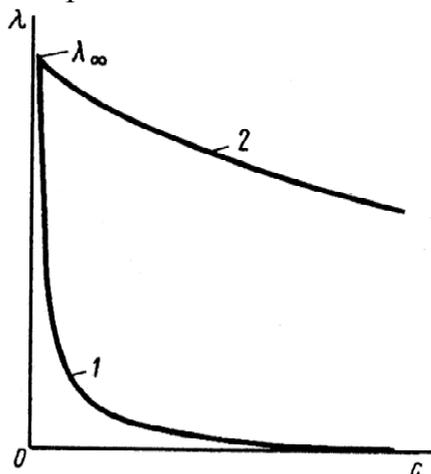


Рис.3.2. Зависимость молярной электрической проводимости растворов от их концентрации:  
1 - слабый электролит;  
2 - сильный электролит.

В растворах сильных электролитов изменение молярной электрической проводимости с концентрацией обусловлено влиянием электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения.

График зависимости молярной электрической проводимости от концентрации раствора для слабых электролитов выражается более крутым уменьшением  $\lambda$  при увеличении концентрации, чем кривая этой же зависимости для сильных электролитов (рис.3.2).

Зависимость молярной проводимости раствора от концентрации сильных электролитов изучалась многими исследователями. Наиболее известно эмпирическое уравнение Кольрауша для разбавленных растворов, называемое законом квадратного корня:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - h\sqrt{C} \quad (3.11)$$

где  $h$  — эмпирический коэффициент.

Эта зависимость подтверждена многочисленными экспериментами и теоретически обоснована в теории Дебая — Гюккеля — Онзагера. В этой теории уменьшение молярной электрической проводимости разбавленных растворов сильных электролитов при увеличении концентрации электролита объясняется уменьшением скорости движения ионов за счет электростатического взаимодействия ионов, окруженных их ионными атмосферами, при движении таких ионов в электрическом поле.

### ***Кондуктометрия***

**Кондуктометрия** — метод исследования, основанный на измерении электрической проводимости растворов электролитов. Этот метод достаточно прост, точен, позволяет решить ряд важных научно-исследовательских и производственных задач. Измеряя электрическую проводимость растворов, определяют основность органических кислот, растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений, константу и степень диссоциации слабых электролитов, степень минерализации почв, вод и грунтов. Широко используется кондуктометрическое титрование различных (особенно мутных) растворов.

### ***Измерение электрической проводимости растворов электролитов***

Экспериментальное определение электрической проводимости раствора электролита основано на измерении сопротивления раствора при прохождении электрического тока методом компенсации. Для этого используется мостовая схема (рис.3.3):

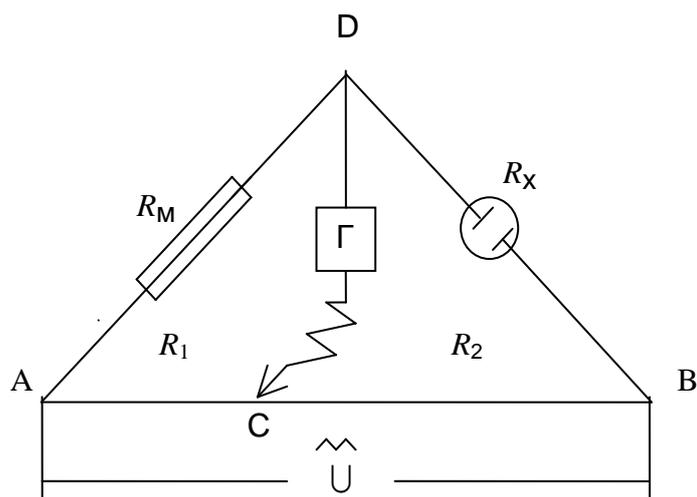


Рис.3.3. Схема установки для измерения электрического сопротивления раствора:  $AB$  — реохорд с фиксированными значениями сопротивлений в различных положениях скользящего контакта  $C$ ;  $R_M$  — магазин сопротивлений;  $R_X$  — сосуд с исследуемым раствором, сопротивление которого следует определить;  $\Gamma$  — нуль-инструмент (гальванометр или осциллограф);  $\hat{U}$  — генератор тока высокой частоты.

Перемещая контакт  $C$  по реохорду  $AB$ , добиваются отсутствия тока или его минимума в цепи  $CD$ . При этом справедливо соотношение  $R_M/R_X = R_1/R_2$ ,

$$R_X = \frac{R_M \cdot R_2}{R_1} \quad (3.12)$$

Переменный ток высокой частоты в схеме измерения используется для того, чтобы избежать последствий электролиза на электродах в сосуде с исследуемым раствором и для уменьшения емкостного сопротивления.

#### **Обязательные условия проведения измерений:**

1. Объем раствора во всех измерениях должен быть постоянным.
2. Electrodes должны занимать фиксированное положение в сосуде, расстояние между ними не должно изменяться.
3. Материал электродов должен быть химически инертным. Площадь электродов должна быть по возможности большой и не меняться.

Все условия должны поддерживаться постоянными при повторных измерениях.

## **Экспериментальная часть**

### **Определение константы и степени диссоциации слабого электролита**

#### **Цели работы:**

1. Рассчитать константу и степень диссоциации слабого электролита по данным экспериментального определения электрической проводимости его растворов.
2. Исследовать зависимости удельной и молярной электрических проводимостей раствора слабого электролита, а также степени диссоциации слабого электролита от его концентрации в растворе.
3. Убедиться в постоянстве величины константы диссоциации слабого электролита при различных концентрациях.

#### **Приборы и реактивы (с использованием магазина сопротивлений):**

- магазин сопротивлений;
- осциллограф;
- два электрода в одной обойме для кондуктометрических измерений;
- стакан для проведения кондуктометрических измерений;
- 0,01 М раствор  $KCl$ ;
- растворы слабых электролитов с концентрацией 0,01 М (уксусная кислота  $CH_3COOH$ , муравьиная кислота  $HCOOH$ , гидроксид аммония  $NH_4OH$  и др.);
- мерный цилиндр на 25,0 см<sup>3</sup>;
- пипетки на 10,0 и 20,0 см<sup>3</sup>;
- лабораторная посуда;
- дистиллированная вода.

#### **Приборы и реактивы (с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия»):**

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации:

- центральный контроллер;
- модуль «Электрохимия» в комплекте с двумя стаканами вместимостью 50,0 см<sup>3</sup>, двумя электродами в одной обойме для кондуктометрических измерений;
- 0,01 М раствор  $KCl$ ;

- растворы слабых электролитов с концентрацией 0,01 М (уксусная кислота  $CH_3COOH$ , муравьиная кислота  $HCOOH$ , гидроксид аммония  $NH_4OH$  и др.);
- мерный цилиндр на 25,0 см<sup>3</sup>;
- пипетки на 10,0 и 20,0 см<sup>3</sup>;
- дистиллированная вода.

### **Порядок выполнения работы:**

1. Определение постоянной прибора, используемого для измерения сопротивления (электрической проводимости) раствора электролита.
2. Определение сопротивления (электрической проводимости) раствора исследуемого слабого электролита.
3. Расчет удельной и молярной электрических проводимостей растворов слабого электролита.
4. Расчет степени и константы диссоциации слабого электролита.

### ***Определение постоянной прибора***

#### ***а) с использованием магазина сопротивлений***

Постоянной прибора является отношение расстояния между электродами ( $l$ ) к площади каждого из электродов ( $S$ ), используемых в электрохимической ячейке для измерения сопротивления раствора ( $R$ ). Согласно уравнению (3.4), для расчета удельной электрической проводимости ( $\kappa$ ) необходимо знать отношение  $l/S$ , которое измеряется экспериментально. Для этого измеряют сопротивление ( $R$ ) раствора электролита, удельная электрическая проводимость которого известна. Обычно для этой цели используют раствор  $KCl$  заданной концентрации. Значение удельной электропроводности для этого раствора находят в справочнике. Постоянную прибора  $\varphi$ , Ом находят по уравнению:

$$\varphi = \frac{l}{S} = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl} \quad (3.13)$$

Сосуд для измерения промывают дистиллированной водой и исследуемым раствором, приливают 20,0 мл раствора  $KCl$  заданной концентрации с помощью мерного цилиндра. Электроды присоединяют к измерительной цепи и, изменяя сопротивление цепи с помощью магазина сопротивлений, добиваются минимального сигнала на осциллографе. Определяемое сопротивление исследуемого раствора

*KCl* считают с магазина сопротивлений. Операцию по подбору сопротивлений повторяют 2-3 раза, убеждаясь в правильности полученного результата. Рассчитывают постоянную прибора по уравнению (3.13).

**б) с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия»**

Для определения постоянной прибора измеряют электрическую проводимость раствора ( $L$ ), удельная электрическая проводимость которого известна. Обычно для этой цели используется 0,01 М раствор *KCl*. Значение  $\kappa$  для этого раствора для заданной температуры берут из справочника. Постоянную прибора  $\varphi$ ,  $\text{См}^{-1}$  находят по уравнению (3.14):

$$\varphi = \frac{l}{S} = \frac{\kappa}{L_{KCl}} \quad (3.14)$$

Сосуд для измерения вместе с электродами промывают дистиллированной водой и исследуемым раствором. Затем в сосуд помещают 20,0 мл 0,01 н. раствора *KCl* при этом электроды должны быть полностью покрыты раствором. Электроды сосуда подсоединяют к измерительной цепи (порядок подключения к электрохимическому модулю и контроллеру приведен в «Приложении 1») и определяют его электрическую проводимость ( $L$ ), после чего рассчитывают постоянную сосуда по уравнению (3.14).

***Определение сопротивления раствора исследуемого электролита при различных концентрациях***

**а) с использованием магазина сопротивлений**

В сосуд с электродами, промытый дистиллированной водой, приливают 20,0 мл указанного преподавателем раствора слабого электролита и измеряют его сопротивление ( $R$ ) по методике, приведенной выше. Результат заносят в таблицу 1. Затем из сосуда пипеткой отбирают 10,0 мл раствора и приливают в него 10,0 мл дистиллированной воды, т.е. разбавляют раствор в два раза. Определяют сопротивление полученного раствора. Операцию последовательного разбавления повторяют еще четыре раза, каждый раз измеряя сопротивление полученного раствора. Полученные результаты заносят в таблицу 3.1.

**б) с использованием учебно-лабораторного комплекса «Химия»**

В сосуд с электродами, отмытый дистиллированной водой, наливают 20,0 мл указанного преподавателем раствора слабого электролита и измеряют его электропроводность ( $L$ ) по методике приведенной выше и в соответствии с приложением 1. Результат заносят в таблицу. Затем из сосуда отбирают 10,0 мл раствора и приливают 10,0 мл дистиллированной воды, выдержанной при той же температуре что и исследуемый раствор, т.е. разбавляют раствор в 2 раза. Определяют электропроводность полученного раствора. Эту операцию последовательного разбавления повторяют 4 раза, каждый раз измеряя электропроводность полученного раствора; результаты заносят в таблицу 3.1.

***Расчет удельной и молярной электрических проводимостей растворов слабого электролита***

Удельную электрическую проводимость растворов слабого электролита при использовании магазина сопротивлений рассчитывают для каждой ( $i$ ) концентрации по уравнению (3.15):

$$\kappa_i = \frac{\varphi}{R_i} \quad (3.15)$$

Удельную электрическую проводимость раствора слабого электролита при использовании учебно-лабораторного комплекса «Химия» рассчитывают для каждой ( $i$ ) концентрации по уравнению (3.16):

$$\kappa_i = \varphi L_i \quad (3.16)$$

Результаты расчета для каждой ( $i$ ) концентрации раствора заносят в таблицу 3.1. Молярную электрическую проводимость ( $\lambda_i$ ) для каждой ( $i$ ) концентрации исследуемого раствора рассчитывают по уравнению (3.17):

$$\lambda_i = \frac{1000}{C_i} \kappa_i \quad (3.17)$$

Строят графики зависимостей удельной ( $\kappa$ ) и молярной ( $\lambda$ ) электрических проводимостей растворов слабого электролита от его концентрации. Анализируют полученные зависимости и соответствие их приведенным выше теоретическим закономерностям.

### **Расчет степени и константы диссоциации слабого электролита**

Степень диссоциации слабого электролита ( $\alpha_i$ ) рассчитывают по уравнению (3.18) для каждой ( $i$ ) концентрации исследуемого раствора.

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_\infty} \quad (3.18)$$

Молярную электропроводность электролита при предельном разведении  $\lambda_\infty$  рассчитывают по уравнению (3.19),

$$\lambda_\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty \quad (3.19)$$

используя значения подвижностей ионов электролита  $\lambda_+^\infty$  и  $\lambda_-^\infty$  из справочника.

Константу диссоциации исследуемого раствора слабого электролита ( $K_D$ ) рассчитывают по уравнению (3.20) для каждой концентрации, используя рассчитанные значения  $\alpha_i$ .

$$K_{D_i} = \frac{\alpha_i^2 \cdot C_i}{1 - \alpha_i} \quad (3.20)$$

Полученные результаты заносят в таблицу 3.1.

Таблица 3.1

*Экспериментальные данные и результаты расчетов удельной и молярной электрических проводимостей растворов слабого электролита, степени и константы его диссоциации*

№	$C$ , моль/л	$R$ , Ом $L$ , Ом <sup>-1</sup>	$\alpha$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\lambda$ , см <sup>2</sup> /Ом·моль	$\alpha$	$K_D$
1						
2						
...						

Строят график зависимости  $\alpha$  от концентрации электролита в растворе. Анализируют, соответствует ли его характер теоретическим представлениям.

Анализируя значения  $K_D$  для каждой из концентраций раствора, решают вопрос о зависимости или независимости  $K_D$  от концентрации. Сравнивают среднее значение  $K_D$  со справочными данными.

В выводах по работе указывают результаты анализа построенных графиков и соответствие их теоретическим представлениям, обсуждают возможные причины отклонения экспериментально найденного значения константы диссоциации электролита от справочного.

# **Получение, очистка и исследование процесса коагуляции коллоидного раствора**

## **План коллоквиума по теме «Коллоидные растворы и их коагуляция»**

1. Понятие о коллоидных системах. Специфические особенности коллоидных систем.
2. Типы классификации коллоидных систем.
3. Методы получения коллоидных систем.
4. Методы очистки коллоидных систем.
5. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.
6. Правила электролитной коагуляции.
7. Строение коллоидных мицелл.
8. Примеры коллоидных мицелл в природе.

### **Литература**

1. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.шк., 1976. –277с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб:Химия, 1995. – С.23-29, 250-260.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.:Химия, 1976. – С.9-18, 23-28, 223-258, 259-261, 286-295.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.:Химия, 1988. – С.10-18, 76-78, 314-326.
5. Практикум по коллоидной химии. Под ред.Лаврова И.С. – М.:Высш.шк., 1983. – С.76-85, 114-120.
6. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.:Химия, 1995. – С. 12-26, 122-123, 175-179, 213-223.
7. Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Анисимова Л.С., Катюхин В.Е., Романенко С.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Томск: Изд.ТПУ, 2000. – С. 4-16, 74-76, 81-84.

## Теоретическая часть

**Коллоиды** - особое сильно раздробленное состояние вещества, в котором отдельные частицы представляют собой агрегаты, состоящие из большого числа молекул. Такие агрегаты называют *мицеллами*.

### ***Специфические особенности коллоидных систем:***

- гетерогенность;
- высокая дисперсность;
- большая удельная поверхность;
- высокая свободная поверхностная энергия;
- термодинамическая неравновесность;
- невоспроизводимость;
- структурообразование;

**Устойчивость** – способность коллоидной системы сохранять неизменными во времени свои основные параметры: степень дисперсности, равномерность распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

**Коагуляция** – процесс разрушения коллоидных систем за счет слипания частиц, образования агрегатов и их последующего оседания.

Причины, вызывающие коагуляцию очень разнообразны: действие теплоты или холода, электромагнитных полей, жестких излучений, механические воздействия, химические реагенты, время и т.д.

**Основным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие на коллоидный раствор электролитов.**

### ***Правила электролитной коагуляции***

**1.** Все без исключения сильные электролиты при определенной концентрации могут вызвать коагуляцию коллоидного раствора.

**2. Правило знака заряда:** коагуляцию коллоидного раствора (золя) вызывает тот ион электролита, знак заряда которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион электролита называют **ионом-коагулятором**.

Если коагуляция проводится смесью электролитов, то правило аддитивности при этом, как правило, не выполняется. Гораздо чаще наблюдается снижение коагулирующей силы одного электролита

другим (например, в случае действия  $CaCl_2$  и  $NaCl$  при коагуляции отрицательно заряженных зольей). Такое взаимодействие называется **антагонизмом ионов**. Это сложное явление не описывается каким – либо одним законом.

3. Каждый электролит по отношению к коллоидному раствору обладает порогом коагуляции.

**Порог коагуляции** ( $\gamma$ ) - некоторая минимальная концентрация электролита, достаточная для того, чтобы вызвать коагуляцию золя:

$$\gamma = \frac{V \cdot C}{W} \quad (4.1)$$

где:  $\gamma$  - порог коагуляции, моль/л;  $V$  - объем электролита, вызывающего коагуляцию, мл;  $C$  - концентрация электролита, моль/л;  $W$  - объем золя, мл.

**Коагулирующая способность электролита** ( $P$ ) - величина, обратно пропорциональная порогу коагуляции:

$$P = \frac{1}{\gamma} \quad (4.2)$$

4. **Влияние заряда (валентности) иона коагулятора (правило Шульца-Гарди)**. Коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением валентности иона коагулятора. Ионы коагуляторы с высшей валентностью обладают меньшим порогом коагуляции:

$$\gamma = \frac{a}{z^6} \quad (4.3)$$

где:  $a$  - некоторая константа;  $z$  - валентность (заряд) иона коагулятора.

5. Коагулирующая сила ионов коагуляторов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона-коагулятора.

6. **Правило критического потенциала**: явная коагуляция, как правило, начинается при критическом значении электрокинетического потенциала равном или меньшем 30 мВ. Если значение электрокинетического потенциала находится в пределах от 30 мВ до 70 мВ, то коллоидный раствор считается устойчивым.

## ***Методы очистки коллоидных систем***

Коллоидные системы очищают от примесей молекул и ионов диализом, электродиализом, ультрафильтрацией.

**Диализ** – извлечение из зольных низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы.

**Электродиализ** – диализ, ускоренный применением внешнего электрического поля.

**Ультрафильтрация** – фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. Проводят под разряжением (вакуумом) или под повышенным давлением, или при перепаде давления по обе стороны мембраны.

## ***Строение коллоидных мицелл***

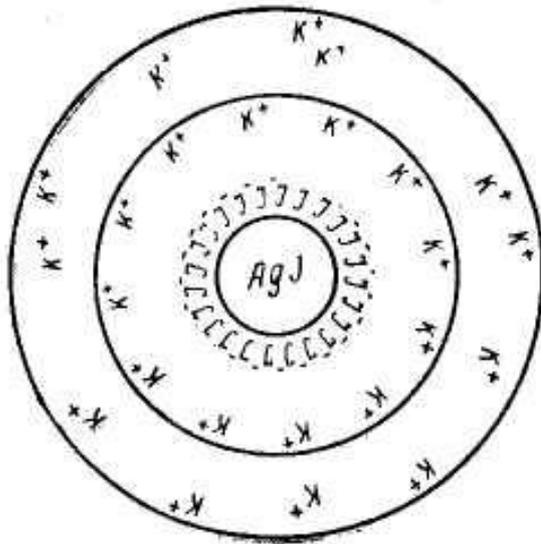
Коллоидные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой. **Мицелла** – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

Внутреннюю часть мицеллы составляет **агрегат** основного вещества. Как правило, агрегат состоит из большого числа молекул или атомов кристаллического или аморфного строения. Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – **потенциалопределяющие ионы (ПОИ)**.

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда – **противоионы (ПИ)** из раствора.

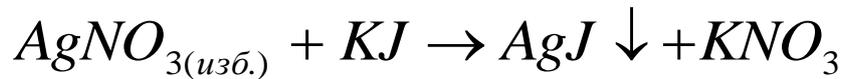


Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связана с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (*адсорбционный слой*).

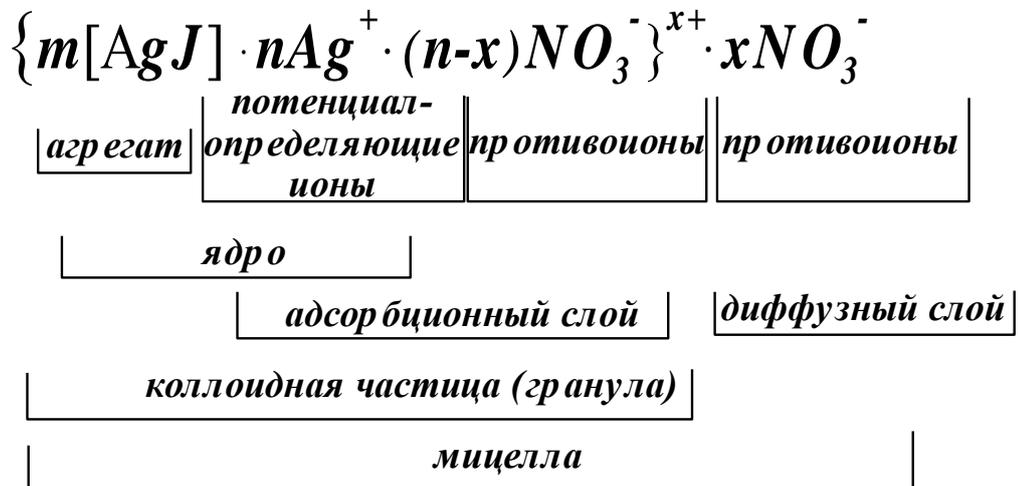
Ядро с противоионами плотной части двойного электрического слоя образуют *гранулу* или *коллоидную частицу*. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда потенциалопределяющих ионов.

Коллоидную частицу (гранулу) окружают *противоионы диффузного слоя* – остальная часть противоионов, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром. В целом образуется мицелла. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электрически нейтральна.

**Пример:** Рассмотрим строение мицеллы при образовании коллоидного раствора - золя иодида серебра методом химической конденсации при небольшом избытке нитрата серебра.



Формула мицеллы запишется:



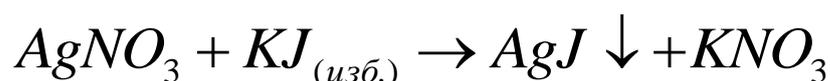
где:  $m$  - количество молекул или атомов, образующих агрегат;  
 $n$  - число потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности агрегата;

$(n - x)$  - число противоионов в плотной части двойного электрического слоя (адсорбционный слой);

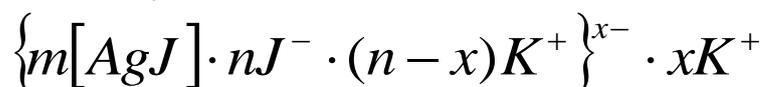
$x$  - число противоионов в диффузной части двойного электрического слоя;

$x^+$  - заряд коллоидной частицы (гранулы).

При образовании золя иодида серебра при небольшом избытке иодида калия



образуется мицелла следующего состава:



Заряд коллоидной частицы в данной мицелле будет отрицательным.

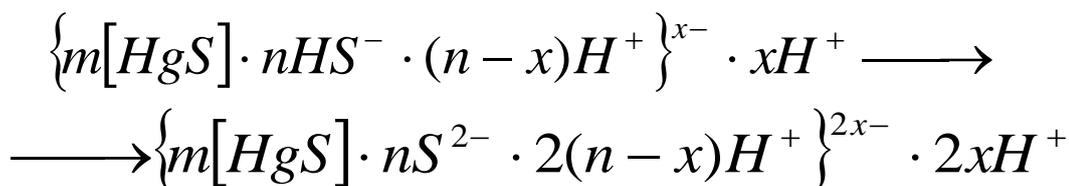
### **Примеры мицелл гидрофобных золей**

В *природе* в коллоидном состоянии широко распространены сульфидные руды многих элементов ( $Ag, Zn, Hg, As, Fe, Sb, Ni$ ).

$H_2S$  - важнейший стабилизатор *коллоидных частиц сернистых минералов*, может диссоциировать по двум стадиям:

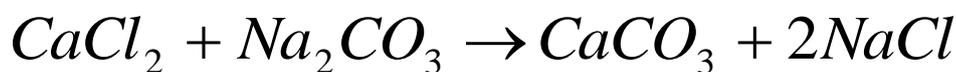


Показано, что устойчивость коллоидных растворов, стабилизированных  $H_2S$  зависит от присутствия кислорода воздуха. Так, при хранении золя сульфида ртути без воздуха ее устойчивость возрастает, что, по-видимому, объясняется изменением состава мицеллы:



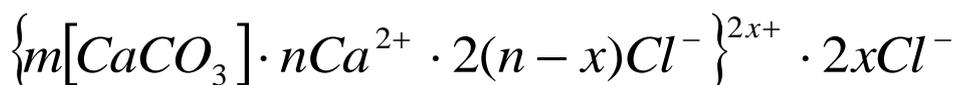
При этом потенциалопределяющими ионами являются в первом случае  $HS^-$ , во втором -  $S^{2-}$ .

**Коллоидный карбонат кальция** в природе не устойчив и сравнительно быстро переходит в метаколлоидные формы. Предположив, что  $CaCO_3$  образуется при обменной реакции:

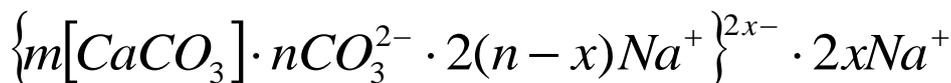


вероятное строение мицеллы можно представить следующим образом:

- при избытке  $CaCl_2$ :



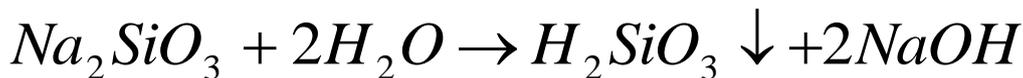
- при избытке  $Na_2CO_3$ :



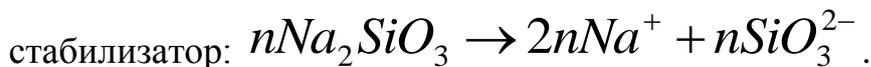
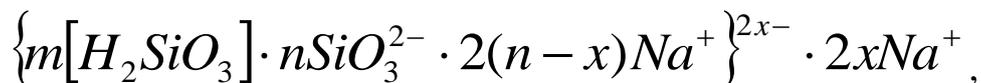
**Золь сульфата бария** образуется в природе при взаимодействии растворимых соединений бария с растворимыми сульфатами. Заряд коллоидной частицы обычно отрицателен:



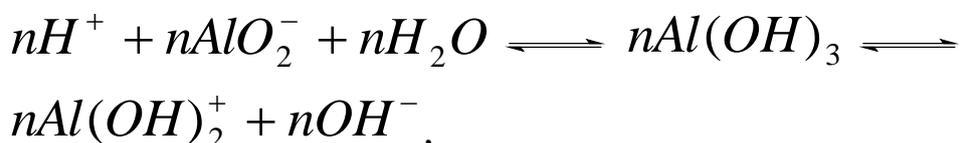
**Щелочные метасиликаты** при гидролизе



образуют устойчивые золи кремниевой кислоты, которые в щелочных растворах имеют отрицательный заряд:

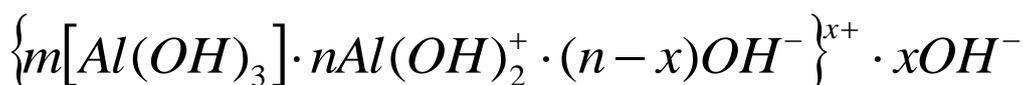


Возникновение двойного электрического слоя на поверхности ионностабилизированных частиц сообщает им электрический заряд. Последний может возникать также за счет диссоциации собственных частиц ионогенных групп. Например, *гидроксид алюминия*, образующийся при обменных и гидролитических реакциях, легко пептизируется, так как на поверхности частиц возможна диссоциация по кислотному или основному типу в зависимости от pH грунтовых вод:

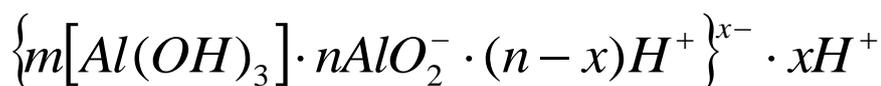


поэтому строение мицеллы определяет pH среды:

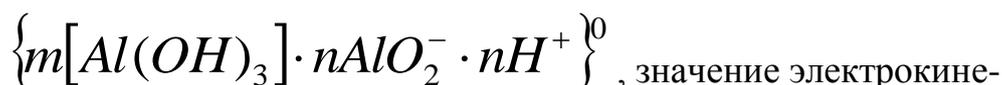
При pH < 7



При pH > 8,1



При 7 ≤ pH ≤ 8,1

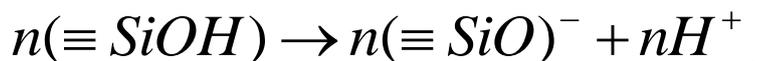


тического потенциала равно нулю.

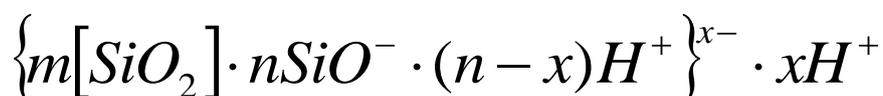
Другим примером является *золь кремнезема* на поверхности частиц  $SiO_2$ , построенных из  $SiO_4$ -тетраэдров при взаимодействии с водой, когда образуются силанольные группы:



Возникшее поверхностное соединение – поликремнекислота – способно к частичной диссоциации по кислотному типу:



Мицелла может быть представлена:



## Экспериментальная часть

### Цель работы:

Получение, очистка и исследование процесса коагуляции коллоидного раствора.

### Приборы и реактивы:

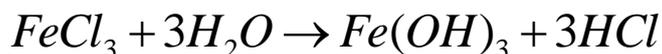
- электрическая плитка;
- коническая колба для получения коллоидного раствора;
- раствор хлорида железа (III)  $FeCl_3$  2%;
- дистиллированная вода;
- диализатор;
- раствор  $AgNO_3$  для проведения качественной реакции на хлорид-ионы;
- пробирки для исследования процесса коагуляции;
- три бюретки, заполненные растворами 4,0 моль-экв/л  $NaCl$ , 0,01 моль-экв/л  $Na_2SO_4$ , 0,001 моль-экв/л  $K_3[Fe(CN)_6]$

### Порядок выполнения работы:

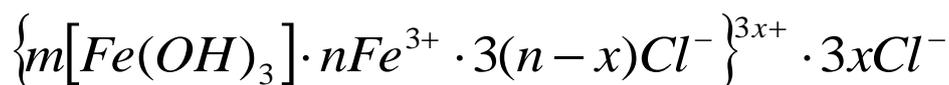
#### *Получение коллоидного раствора гидроксида железа (III)*

Золь гидроксида железа (III) получают гидролизом хлорида железа (III). Для этого в конической колбе нагревают до кипения 85,0 мл дистиллированной воды. К кипящей воде, отключив электроплитку, постепенно приливают 15,0 мл 2%-ого раствора  $FeCl_3$ . Получают коллоидный раствор - золь красно-коричневого цвета. Реакцию получения коллоидного раствора и строение мицеллы можно представить двумя способами:

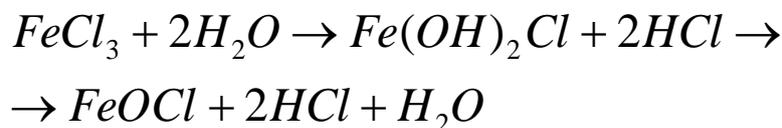
*Первый способ:*



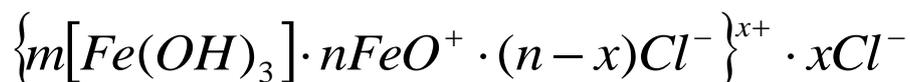
Формула мицеллы имеет вид:



*Второй способ:*



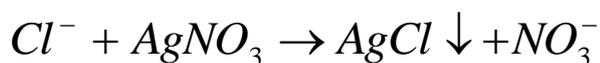
Формула мицеллы имеет вид:



### **Очистка коллоидного раствора**

Полученный коллоидный раствор подвергают очистке методом **диализа**. В диализатор, сосуд из полупроницаемой мембраны, наливают полученный раствор гидрозоля; диализатор помещают в широкий стакан, наполовину наполненный дистиллированной водой. При многократном опускании и поднимании диализатора в воде происходит очистка гидрозоля: загрязняющие золь ионы переходят через мембрану в воду, а очищенный коллоидный раствор остается в диализаторе. В процессе диализа воду во внешнем сосуде (стакане) меняют 3-4 раза.

Полноту очистки коллоидного раствора проверяют проведением качественной реакции на хлорид-ионы, проходящие из диализатора во внешний сосуд.



Диализ заканчивают, когда качественная реакция на хлорид-ионы дает отрицательный результат.

### **Исследование процесса коагуляции коллоидного раствора**

Для проверки правильности предположения о заряде коллоидной частицы и правил электролитной коагуляции очищенный коллоидный раствор подвергают коагуляции путем действия на него различных электролитов.

Предварительно записывают формулу мицеллы гидрозоля и определяют знак заряда коллоидной частицы. Поскольку коллоидный раствор имеет положительно заряженные коллоидные частицы, то коагуляцию должны вызывать анионы, причем, тем быстрее, чем выше заряд аниона.

В четыре пробирки приливают по 10,0 мл полученного и очищенного раствора гидрозоля. Заполняют три бюретки растворами электролитов: 4,0 моль-экв/л  $NaCl$ , 0,01 моль-экв/л  $Na_2SO_4$  и 0,001 моль-экв/л  $K_3[Fe(CN)_6]$ , устанавливая объем электролитов на нулевой отметке. В каждую из трех пробирок с золем по каплям приливают растворы электролитов из бюреток до появления первых

признаков коагуляции (появления мути, изменения цвета золя и др.). Отмечают объем электролита, пошедшего на коагуляцию. Четвертая пробирка с золем является контрольной.

### **Обработка результатов эксперимента**

1. Для каждого электролита вычисляют порог коагуляции по уравнению (4.1).

2. Проводят сравнение объемов электролитов, вызвавших коагуляцию. Для этого по закону эквивалентов пересчитывают объемы электролитов на одинаковую концентрацию, например 0,001 моль-экв/л.

$$C_1V_1 = C_2V_2,$$

где:  $C_1$  - исходная концентрация электролита, моль-экв/л;

$V_1$  - объем электролита с концентрацией  $C_1$ , мл;

$C_2$  - концентрация электролита, равная 0,001 моль-экв/л;

$V_2$  - искомый объем электролита, мл.

Результаты эксперимента заносят в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

*Результаты исследования процесса коагуляции коллоидного раствора*

Электролит	4,0 моль-экв/л <i>NaCl</i>	0,01 моль-экв/л <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,001 моль-экв/л <i>K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]</i>
Исходная концентрация электролита $C_1$ , моль-экв/л			
Объем электролита, вызвавшего коагуляцию золя $V_1$ , мл			
Объем электролита $V_2$ , пересчитанный на концентрацию 0,001 моль-экв/л, мл			
$\lg V_2$			
Валентность иона-коагулятора, $Z$			
Порог коагуляции, $\gamma$			

3. Строят график зависимости объема электролита, вызвавшего коагуляцию  $\lg V_2$  от валентности иона коагулятора. По оси абсцисс откладывают  $\lg V_2$ , по оси ординат – величины, обратные значению валентности коагулирующих ионов  $\frac{1}{z}$ .

4. Выводят правило значности, т.е. определяют отношение порогов коагуляции при различных валентностях ионов-коагуляторов.

$$\gamma_i : \gamma_{II} : \gamma_{III} = A : B : C ,$$

где: величины  $A, B, C$  получают при делении соответственно порогов коагуляции одновалентного, двухвалентного и трехвалентного аниона электролита на порог коагуляции трехвалентного аниона электролита.

5. Делают вывод по результатам эксперимента.

# Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза

## План коллоквиума по теме «Электрические свойства коллоидных систем».

1. Электрокинетические явления: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал оседания. Причины возникновения электрокинетических явлений.
2. Основные теории строения двойного электрического слоя: Гельмгольца - Перрена, Гуи-Чепмена, Штерна.
3. Строение коллоидных мицелл.
4. Понятие электрокинетического потенциала, место его нахождения. Влияние различных факторов на величину электрокинетического потенциала: концентрации индифферентных электролитов, толщины двойного электрического слоя, диэлектрической проницаемости, специфической адсорбции  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов и  $pH$  среды, природы поверхности контактирующих фаз (полиэлектролитов, содержащих ионогенные группы) др.
5. Методы определения электрокинетического потенциала. Уравнение Гельмгольца-Смолуховского.

## Литература

1. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.шк., 1976. – 277с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – Л.:Химия, 1984. – С.196-230.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.:Химия, 1975. –С.169-208.
4. Фролов Ю.Г.Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.:Химия, 1982. – С.67-78, 256-267.
5. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.:Химия, 1995. – С. 115 – 126.
6. Карбаинова С.Н., Пикула Н.П., Анисимова Л.С., Катюхин В.Е., Романенко С.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. – Томск: Изд.ТПУ, 2000. – С.65-81.

## Теоретическая часть

Причиной возникновения электрокинетических явлений является существование *двойного электрического слоя (ДЭС)* на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Существование двойного электрического слоя и скачка потенциала на границе двух фаз играет большую роль не только в процессах адсорбции ионов и ионного обмена, но и в других явлениях, важных для теории и практики. К ним относятся: электродные процессы, электрокапиллярные и электрокинетические явления, процессы массо-и энергообмена в пористых телах, поляризация и др.

*Электрокинетические явления* – процессы взаимного смещения фаз под действием электрического поля. К ним относятся: электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал оседания.

*Электрофорез* (Рейс, 1808 г.) – явление движения частиц дисперсной фазы под действием электрического поля. Используется при обезвоживании сырых нефтей, при бурении скважин для укрепления грунтов, для улавливания в заводских трубах ценных отходов, для очистки веществ от примесей, выделении продуктов и др.

*Электроосмос* (Видеман, 1852 г.) – явление движения жидкости относительно неподвижной твердой фазы под действием внешнего электрического поля. В нефтепромысловом деле для ликвидации прихватов бурового инструмента электроосмос используют для пропитки пород растворами с целью создания искусственной смазки из разжиженного грунта. При строительстве гидротехнических сооружений (дамб, плотин) его применяют для удаления избыточной влаги, путем намывки грунта. Частицы коллоидно-дисперсных грунтов, как правило, заряжены отрицательно, а вода – положительно. Для понижения уровня грунтовых вод в грунт вводят два электрода, отрицательный электрод помещают в специально пробуренную скважину. Вода под действием электрического поля перемещается в скважину, откуда откачивается. Также электроосмос лежит в основе интенсификации добычи нефти, путем вытеснения ее из пластов водой.

*Потенциал течения* (Квинке, 1859 г.) – явление возникновения потенциала при движении жидкости через пористую диафрагму под давлением. Потенциал течения возникает при протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы, в результате образуются естественные поля. Исследование этих полей, их аномалий, обусловленное залеганием проводящих рудных тел, широко используется геофизиками для разведки полезных ископаемых и природных вод.

**Потенциал оседания** (Дорн, 1878 г.) – явление возникновения разности потенциалов между электродами под действием механического передвижения частиц дисперсной фазы в жидкости. Потенциал оседания является причиной грозových разрядов в атмосфере.

### **Основные теории строения двойного электрического слоя**

Для всех теорий двойного электрического слоя общими являются следующие положения:

- двойной электрический слой (ДЭС) состоит из **потенциалопределяющих ионов (ПОИ)**, прочно связанных с дисперсной фазой, и эквивалентного количества **противоионов (ПИ)**, расположенных в дисперсионной среде;
- поверхностный заряд, обусловленный наличием на твердой нейтральной поверхности потенциалопределяющих ионов, равномерно распределен по всей поверхности дисперсной фазы;
- между противоионами двойного электрического слоя и ионами того же знака раствора существует динамическое равновесие;
- дисперсионная среда влияет на строение двойного электрического слоя через величину диэлектрической проницаемости.

Целью всех теорий являлось получение зависимости между поверхностным зарядом и потенциалом на границе раздела фаз.

#### **Теория Гельмгольца - Перрена (1879г.)**

Двойной электрический слой рассматривается как плоский конденсатор, внутренняя обкладка которого с потенциалом  $\varphi$  формируется из потенциалопределяющих ионов (1), а внешняя, состоящая из противоионов (2), расположена в жидкости параллельно поверхности на расстоянии межмолекулярного порядка  $\delta$  от нее (рис.4.1).

Поверхностный заряд уменьшается линейно с расстоянием от поверхности, в соответствии с теорией плоского конденсатора. Подобное строение ДЭС возможно при отсутствии теплового движения ионов.

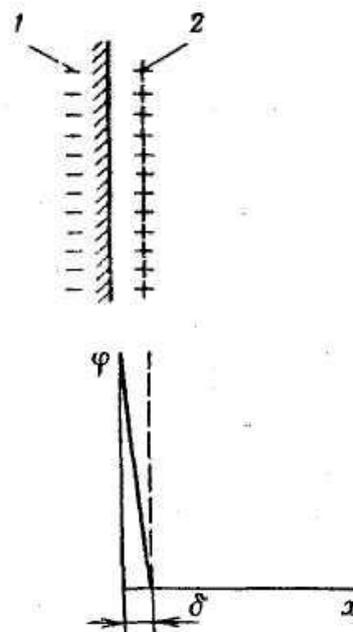


Рис.4.1. Модель строения ДЭС Гельмгольца.

## Теория Гуи - Чепмена (1910-1913 гг.)

Двойной электрический слой имеет диффузионное (размытое) строение и все противоионы (3) находятся в его диффузионной части (рис.4.2).

Такое строение определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов, зависящего от электрического потенциала, и тепловым движением ионов, стремящихся равномерно распределиться во всем объеме жидкой фазы.

Противоионы рассматриваются как точечные заряды, не имеющие собственных размеров, а потенциал  $\varphi$  экспоненциально снижается по мере удаления от поверхности.

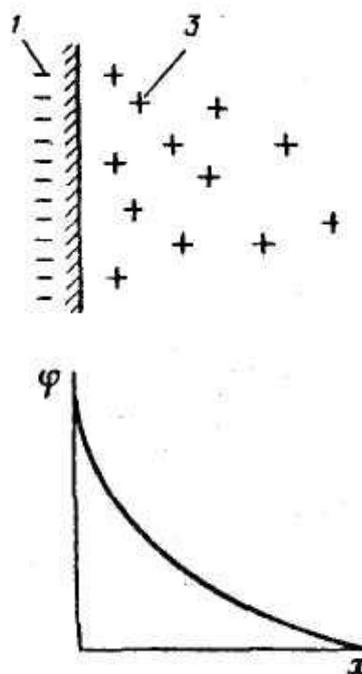


Рис.4.2. Модель строения ДЭС Гуи и Чепмена.

## Теория Штерна (1924 г.)

Современная теория строения двойного электрического слоя Штерна объединяет две предыдущие теории. Согласно этой теории, слой противоионов состоит из двух частей.

Одна часть противоионов находится в непосредственной близости от межфазной поверхности (2) и образует слой Гельмгольца (адсорбционный слой), толщиной не более диаметра составляющих его гидратированных ионов  $\delta$ . Адсорбционный слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами и специфической адсорбции.

Другая часть противоионов (3) находится в диффузной части ДЭС (диффузный слой Гуи), толщина которого

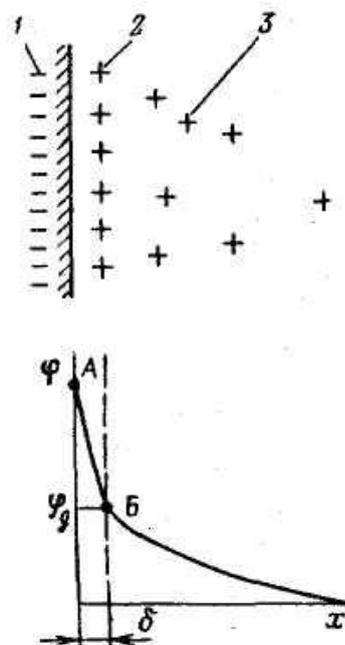


Рис.4.3. Модель строения ДЭС Штерна.

может быть значительной и зависит от состава системы. При увеличении расстояния от слоя потенциалопределяющих ионов (потенциала адсорбционного слоя – точка А) потенциал ДЭС уменьшается линейно до потенциала диффузного слоя  $\varphi_0$  (точка Б), а затем по экспоненте (рис.4.3).

### ***Строение коллоидных систем***

Коллоидные системы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой. **Мицелла** – сложное структурное образование, состоящее из агрегата, потенциалопределяющих ионов и противоионов.

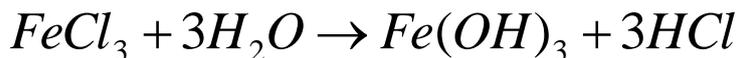
Внутреннюю часть мицеллы составляет агрегат основного вещества. Как правило, **агрегат** состоит из большого числа молекул или атомов кристаллического или аморфного строения. Агрегат электронейтрален, но обладает большой адсорбционной способностью и способен адсорбировать на своей поверхности ионы из раствора – **потенциалопределяющие ионы (ПОИ)**.

При выборе потенциалопределяющих ионов пользуются эмпирическим **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

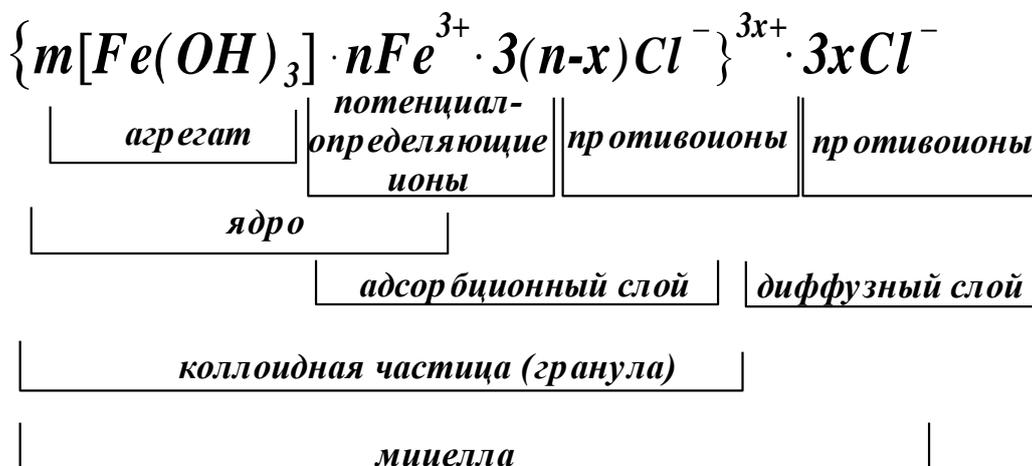
- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют труднорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»

Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами составляет **ядро мицеллы**. Ядро мицеллы, обладающее большим зарядом, притягивает ионы противоположного заряда – **противоионы (ПИ)** из раствора. Часть противоионов находится в непосредственной близости от ядра, прочно связаны с ним за счет адсорбционных и электростатических сил, и образует плотную часть двойного электрического слоя (**адсорбционный слой**). Ядро с с противоионами плотной части двойного электрического слоя образуют **гранулу** или **коллоидную частицу**. Знак коллоидной частицы определяется знаком потенциалопределяющих ионов. Коллоидную частицу (гранулу) окружают **противоионы диффузного слоя** – остальная часть противоионов, подвергающихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром. В целом образуется мицелла. Мицелла в отличие от гранулы электронейтральна.

Золь гидроксида железа (III) получают гидролизом хлорида железа (III).



Формула мицеллы имеет вид:



Мицелла золь всегда электронейтральна. Под действием внешнего электрического поля мицелла как бы разрывается по границе между плотной и диффузной частями ДЭС: агрегат мицеллы вместе с плотным слоем (заряженная коллоидная частица) перемещается к одному электроду, а ионы диффузионного слоя движутся вместе с жидкостью к другому электроду.

### Электрокинетический потенциал

Согласно современным представлениям о строении ДЭС, полное падение общего поверхностного потенциала  $\varphi$  складывается из падения адсорбционного потенциала  $\varphi_a$  в плотной части ДЭС и падения потенциала диффузного слоя  $\varphi_d$  в его диффузионной части.

Потенциал  $\varphi$  снижается по мере удаления от поверхности, причем в адсорбционном слое наблюдается линейное уменьшение  $\varphi$ . Нарушение линейной зависимости происходит на границе между адсорбционным и диффузными слоями (линия АА).

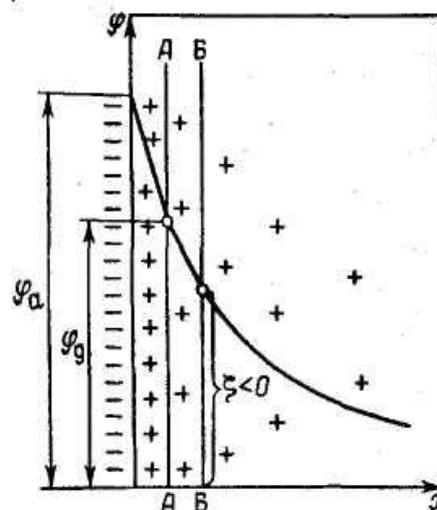


Рис.4.4. Современная модель строения ДЭС.

В диффузном слое снижение  $\varphi$ -потенциала происходит по экспоненциальному закону.

Теория двойного электрического слоя, широко используемая для интерпретации поверхностных явлений, нуждается в экспериментальной проверке. Однако, не существует прямых методов измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя. Таким образом, адсорбционный потенциал  $\varphi_a$  принадлежит к разряду практически неизмеримых величин.

Можно измерить другую близкую величину – электрокинетический потенциал  $\xi$  (дзета-потенциал). Величина электрокинетического потенциала является менее определенной, но измеряемой экспериментально.

Дзета-потенциал определяют как потенциал границы скольжения (линия ББ) фаз при их относительном передвижении в электрическом поле. Положение границы скольжения в ДЭС не известно. Полагают, что граница скольжения проходит либо на расстоянии толщины плотной части ДЭС, и в этом случае  $\xi = \varphi_\delta$ ; либо смещена в жидкую фазу, тогда  $\xi < \varphi_\delta$ , где  $\varphi_\delta$  - потенциал на границе плотная часть ДЭС – диффузная часть ДЭС.

Во многих случаях в первом приближении принимают  $\xi = \varphi_\delta$ , поскольку теоретические закономерности, предсказанные для  $\varphi_\delta$ , хорошо подтверждаются на опыте в отношении  $\xi$ -потенциала.

Электрокинетический потенциал является важнейшей характеристикой коллоидной системы, ее двойного электрического слоя, поскольку он не зависит от параметров системы, в которой находится золь (радиус, длина, форма пор диафрагмы). Электрокинетический потенциал является однозначной характеристикой электрических свойств данной границы раздела и определяется экспериментально из электрокинетических явлений, связанных с относительным перемещением фаз.

Порядок величин  $\xi$  в зависимости от состава фаз и концентрации электролита обычно составляет  $0,01 \div 0,1$  В.

### ***Определение электрокинетического потенциала***

Электрокинетический потенциал, а также знак заряда коллоидной частицы можно определить из любого электрокинетического явления.

Основное уравнение, описывающее зависимость электрокинетического потенциала от параметров электрокинетических явлений – уравнение Гельмгольца – Смолуховского (5.1):

$$\xi = \frac{4\pi\eta Wl}{\varepsilon E} 300^2 \quad (5.1)$$

где:  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды водного раствора, равная 0,01;  $W$  - скорость электрофореза или электроосмоса, см/с;  $l$  - расстояние между электродами, см;  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды, равная 81;  $E$  - напряжение, приложенное к электродам извне, В;  $300^2$  - переводной коэффициент для вычисления электрокинетического потенциала в вольтах.

### ***Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза***

Экспериментальные методы изучения электрофореза и определения электрокинетического потенциала основаны на измерении линейной скорости движения границы раздела коллоидный раствор – дисперсионная среда (макроэлектрофорез) или линейной скорости движения отдельных частиц в суспензиях (микроэлектрофорез).

При определении электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза используют метод движущейся границы. Для этого, в нижнюю часть U-образной трубки помещают окрашенный коллоидный раствор, а в верхнюю боковую часть - бесцветную жидкость, в которую погружены инертные электроды. Подключая электроды к источнику постоянного тока, наблюдают за перемещением границы раздела золь - боковая жидкость. В одном колене трубки граница раздела поднимается, т.к. коллоидные частицы переходят в боковую жидкость; в другом – опускается, за счет движения коллоидных частиц вглубь коллоидного раствора. Рассчитывают скорость перемещения границы раздела золь – боковая жидкость по уравнению (5.2):

$$W = \frac{h}{t}, \text{ см/с} \quad (5.2)$$

где:  $h$  - расстояние в см, которое прошла граница раздела за время  $t$  секунд.

По формуле (5.1) вычисляют значение электрокинетического потенциала.

Боковая жидкость, необходимая для создания границы раздела, не должна содержать коагулирующих ионов и по своему составу должна

быть близка к межмицеллярной жидкости. Для получения четкой границы раздела необходимо, чтобы электропроводность боковой жидкости была больше электропроводности коллоидного раствора.

## Экспериментальная часть

### Цель работы:

Изучение электрокинетических явлений на примере электрофореза; определение скорости электрофореза, вычисление величины электрокинетического потенциала методом макроэлектрофореза.

### Приборы и реактивы:

- источник постоянного тока;
- прибор для макроэлектрофореза, представляющий собой U-образную трубку с градуированными в единицах длины (мм) коленами;
- два инертных графитовых электрода;
- исследуемый коллоидный раствор – золь гидроксида железа  $Fe(OH)_3$ ;
- боковая жидкость – раствор хлорида аммония  $NH_4Cl$ ;
- воронка с капилляром для заполнения U-образной трубки исследуемым золев;
- U-образная линейка для измерения расстояния между электродами.

### Порядок выполнения работы:

#### *Заполнение U-образной трубки растворами*

Чистый, промытый дистиллированной водой прибор для электрофореза наполовину наполняют боковой жидкостью. Закрепляют прибор в штативе, помещают в верхнюю его часть электроды так, чтобы их нижний конец находился на расстоянии  $1,0 \div 1,5$  см от верха трубки. Исследуемый коллоидный раствор наливают в воронку с капилляром, капилляр через узкую трубочку прибора погружают в боковую жидкость. Медленно заполняют прибор коллоидным раствором, который остается в нижней части прибора, вытесняя боковую жидкость вверх. Заполнение прибора золев ведется до тех пор, пока электроды не будут погружены в боковую жидкость на  $0,5 \div 1,0$  см. Чем медленнее вводить золь в прибор, тем более четкой получается граница раздела фаз: окрашенный раствор – боковая жидкость.

### **Регистрация экспериментальных данных**

Отмечают местонахождение границы раздела золь – боковая жидкость. Подключают электроды к источнику постоянного тока. На электроды подают напряжение 70÷110 В (по указанию преподавателя). Наблюдают за перемещением границы раздела золь – боковая жидкость в обоих коленах прибора. Отмечают:

а) либо положение границы раздела через равные промежутки времени (2 мин.);

б) либо время прохождения одинакового пути границей раздела (2÷3 мм).

Измерения проводят 3-4 раза.

Вычисляют скорость электрофореза как отношение пути, пройденного границей раздела (см) за время (сек). Определяют среднюю скорость.

По окончании измерений прибор выключают. С помощью U-образной линейки или гибкой проволоки определяют расстояние между электродами (их торцевыми частями) вдоль U-образной трубки. Раствор из прибора выливают.

Результаты эксперимента и их обработку представляют в виде таблицы 5.1.

Таблица 5.1

*Результаты эксперимента по определению электрокинетического потенциала*

Исследуемый коллоидный раствор	
Боковая жидкость	
Знак заряда коллоидной частицы	
Расстояние между электродами, см	
Приложенное к электродам напряжение, В	
Путь перемещения границы раздела, см – (все значения)	
Время перемещения границы раздела, с – (все значения)	
Скорость электрофореза, см/с – все значения	
Средняя скорость электрофореза, см/с	
Значение электрокинетического потенциала, В	
Строение мицеллы	

Делают вывод по результатам эксперимента.

# **Исследование мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ**

## **План коллоквиума по теме «Поверхностное натяжение».**

1. Понятия поверхностной энергии, поверхностного натяжения (энергетическое, силовое и термодинамическое выражение поверхностного натяжения), единицы измерения.
2. Факторы, определяющие величину поверхностного натяжения (природа соприкасающихся фаз, правило Ребиндера, правило Антонова). Влияние температуры, времени существования межфазной границы, природы и концентрации растворенного вещества. Понятия ПАВ и ПИВ, понятие поверхностной активности.
3. Внутренняя (полная) удельная поверхностная энергия, ее связь с поверхностным натяжением (уравнение Гиббса-Гельмгольца).
4. Методы определения поверхностного натяжения:
  - а) статические методы (методы капиллярного поднятия жидкости, метод висячей (лежащей) капли;
  - б) полустатические методы (метод максимального давления в капле (пузырьке), метод отрыва кольца или пластины, сталагмометрический метод);
  - в) динамические методы (методы капиллярных волн, колеблющихся струй жидкости, метод определения скорости истечения в капиллярных трубках).
5. Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ.

## **Литература**

1. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.шк., 1976. – 277с.
2. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. –СПб.: Химия, 1995. – С.79-83, 85-88, 349-364.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.:Химия, 1976. –С.114-136, 400-416.
4. Фролов Ю.Г.Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.:Химия, 1988. – С.45-52, 333-350.
5. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Коллоидная химия. – М.:Химия, 1995. – С. 29 – 36, 79-93, 316-329.
6. Казанская А.С., Любименко В.А. Исследование мицеллообразования в растворах ПАВ. Метод.указ. –М.: ГАНГ, 1998. -11с.

## Теоретическая часть

### *Физический смысл поверхностного натяжения*

Поверхностные явления связаны с состоянием молекул, находящихся в межфазном слое. Молекулы в объеме тела равномерно окружены такими же молекулами, и поэтому их силовые поля полностью скомпенсированы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше. Молекулярные силы стремятся втянуть молекулы поверхностного слоя внутрь фазы. Поэтому, для образования новой поверхности необходимо затратить некоторую работу против сил молекулярного притяжения. Эта работа равна  $A = \sigma \cdot S$ , где  $S$  – поверхность, а  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности. При проведении процесса образования новой поверхности изотермически и обратимо, вся затраченная при этом работа превратится в запас свободной энергии поверхностной энергии  $G_S$ , поэтому  $A = G_S$ . Свободная поверхностная энергия определяется произведением поверхностного натяжения (фактора интенсивности)  $\sigma$  на площадь поверхности (фактор емкости)  $S$ :

$$G_S = \sigma \cdot S \quad (6.1)$$

Согласно энергетическому выражению, поверхностное натяжение  $\sigma$  – поверхностная энергия Гиббса единицы поверхности (удельная поверхностная энергия Гиббса). В таком случае она равна работе, затраченной на образование единицы поверхности

$$\sigma = - \left[ \frac{dA_{равн}}{dS} \right]_{p,T} \quad (6.2)$$

Таким образом, работа изотермического обратимого процесса, затраченная на образование единицы поверхности раздела фаз или эквивалентная ей свободная энергия, приходящаяся на единицу поверхности, называется **поверхностным натяжением**  $\sigma$ .

Силовое определение поверхностного натяжения: **поверхностное натяжение** – сила, направленная тангенциально (параллельно) к поверхности и приходящаяся на единицу длины периметра, ограничивающего эту поверхность.

Оба эти определения необходимо рассматривать в единстве. Такое единство энергетического и силового подходов сложилось

исторически. Величина поверхностного натяжения была введена в физику задолго до появления понятия энергии и рассматривалась как сила, стягивающая гипотетическую пленку на поверхности жидкости и противодействующая ее растяжению. Силовое определение более справедливо для жидкостей, так как у них одновременно с образованием поверхности молекулы и атомы на ней ориентируются, уплотняются, переходя в равновесное состояние и вызывая тем самым тангенциальное натяжение поверхности.

### **Термодинамическое определение поверхностного натяжения**

Для увеличения поверхности жидкости нужно преодолеть силу молекулярного сцепления и совершить определенную механическую работу. Если увеличение поверхности производится при  $p$  и  $T=const$ , то можно записать объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики для гетерогенной системы относительно изменения энергии Гиббса:

$$dG = -S' dT + Vdp + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq \quad (6.3)$$

где  $T$  - температура;  $S'$  - энтропия,  $p$  - давление,  $V$  - объем,  $S$  - площадь поверхности,  $\sigma$  - поверхностное натяжение,  $\mu_i$  - химический потенциал  $i$ -того компонента,  $n_i$  - число моль  $i$ -того компонента,  $\varphi$  - электрический потенциал,  $q$  - количество электричества.

При постоянных  $T$ ,  $p$ ,  $n_i$  и  $q$  имеем:

$$\sigma = \left[ \frac{\partial G}{\partial S} \right]_{p, T, n_i, q} \quad (6.4)$$

т.е. поверхностное натяжение есть частная производная от энергии Гиббса по площади поверхности раздела фаз при постоянных давлении, температуре, числе моль компонентов и заряде. Поверхностное натяжение является фактором интенсивности поверхностной энергии.

Так как объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов, а именно внутренней энергии  $U$ ,

энергии Гельмгольца  $F$ , и энтальпии  $H$ , то при соответствующих постоянных параметрах получим:

$$\sigma = \left[ \frac{\partial G}{\partial S} \right]_{p,T,n_i} = \left[ \frac{\partial U}{\partial S} \right]_{S,V,n_i} = \left[ \frac{\partial H}{\partial S} \right]_{S,p,n_i} = \left[ \frac{\partial F}{\partial S} \right]_{T,V,n_i} \quad (6.5)$$

Таким образом, **поверхностное натяжение** есть частная производная от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах.

Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, так как экспериментальные условия постоянства  $T$  и  $p$  легко осуществимы экспериментально.

Изменение энергии Гиббса поверхности можно представить через энергию Гиббса, приходящуюся на единицу площади поверхности  $G_s$ , т.е.

$$G = G_s S \quad \text{или} \quad dG = d(G_s S),$$

тогда

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial S} = G_s + S \left[ \frac{\partial G_s}{\partial S} \right] \quad (6.6)$$

Термодинамические потенциалы единицы поверхности не меняются с изменением площади поверхности для индивидуальных веществ  $\partial G_s / \partial S = 0$ , и поэтому поверхностное натяжение индивидуальных веществ является в то же время удельной энергией Гиббса поверхности (энергией Гиббса, приходящейся на единицу площади поверхности):

$$\sigma = G_s \quad (6.7)$$

В растворах удельная энергия Гиббса поверхности зависит от удельной поверхности, так как меняется состав поверхностного слоя, и поэтому  $\partial G_s / \partial S \neq 0$  и  $\sigma \neq G_s$ .

### **Единицы измерения поверхностного натяжения**

Энергетическому и силовому определению поверхностного натяжения соответствует энергетическая и силовая единица измерения  $\sigma$ . Энергетической единицей является Дж/м<sup>2</sup>, силовой – Н/м. Энергетическое и силовое выражение  $\sigma$  эквивалентны, и численная величина совпадает в обеих размерностях. Так для воды при 293 К:

$$\sigma_{H_2O} = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{м}^2 = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Н} / \text{м}$$

Одна размерность легко выводится из другой:

$$\text{СИ: } \text{Дж} / \text{м}^2 = \text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2 = \text{Н} / \text{м};$$

$$\text{СГС: } \text{эрг} / \text{см}^2 = \text{дин} \cdot \text{см} / \text{см}^2 = \text{дин} / \text{см}.$$

Между единицами измерения существует соотношение  $1 \text{ Дж} / \text{м}^2 = 1000 \text{ эрг} / \text{см}^2 = 1 \text{ Н} / \text{м} = 1000 \text{ дин} / \text{см}$ .

### ***Методы определения поверхностного натяжения***

Наиболее доступными для экспериментального измерения поверхностного натяжения являются системы жидкость-газ и жидкость-жидкость. Существующие методы дают возможность измерить  $\sigma$  при неподвижной межфазной поверхности (статические) и при движущейся поверхности (динамические). Недостатком динамических методов является сложность их аппаратного оформления. Кроме того, для надежного измерения поверхностного натяжения растворов, и, в частности, растворов поверхностно-активных веществ, необходимо их выдерживание определенное время для установления равновесия в поверхностном слое.

На практике наиболее часто используются статические или полустатические методы, позволяющие измерять равновесные значения поверхностного натяжения жидкостей. К статическим относятся методы капиллярного поднятия жидкости и висячей (лежащей) капли. Полустатическими являются методы максимального давления в капле (пузырьке), отрыв кольца или пластины и сталагмометрический метод.

#### ***Метод максимального давления пузырька газа***

Метод основан на измерении давления, при котором происходит отрыв пузырька газа (воздуха), выдуваемого в жидкость через капилляр. При медленном продавливании пузырька из капилляра в жидкость в нем возникает избыточное внутреннее давление  $\Delta p$ , которое согласно закону Лапласа определяется поверхностным натяжением  $\sigma_{ж-г}$  и кривизной поверхности пузырька:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r_M} \quad (6.8)$$

Радиус кривизны  $r_M$  изменяется по мере продавливания пузырька в жидкость. В начальный момент времени (рис.6.1) пузырек имеет

большой радиус кривизны и поверхность его почти плоская ( $r_M \gg r$ ). Со временем радиус кривизны уменьшается, пузырек становится все более выпуклым и при  $r_M = r$  избыточное давление внутри пузырька достигает максимального значения  $\Delta p_{\max}$ . Это давление соответствует внешнему давлению в капилляре.

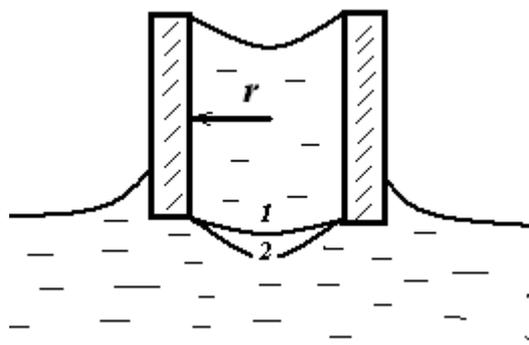


Рис.6.1. Изменение радиуса кривизны поверхности пузырька газа: 1 -  $r_M \gg r$ ; 2 -  $r_M = r$ .

Для дальнейшего увеличения размера пузырька не требуется повышения внешнего давления, поскольку с ростом пузырька внутреннее давление в нем в соответствии с уравнением Лапласа уменьшается. В результате воздух, находящийся в трубке, устремляется к сформировавшемуся пузырьку и приводит к его отрыву от капилляра.

Для избежания трудностей, связанных с измерением радиуса кривизны  $r_M$  поверхностное натяжение определяют относительным способом: находят наибольшее давление пузырька газа в чистой воде и в исследуемом растворе ПАВ:

$$\sigma_{H_2O} = \frac{r_M \cdot \Delta p_{H_2O}}{2}; \quad \sigma_X = \frac{r_M \cdot \Delta p_X}{2}$$

Взяв отношение  $\frac{\sigma_X}{\sigma_{H_2O}}$ , получим  $\frac{\sigma_X}{\sigma_{H_2O}} = \frac{\Delta p_X}{\Delta p_{H_2O}}$ ,

откуда

$$\sigma_X = \sigma_{H_2O} \frac{\Delta p_X}{\Delta p_{H_2O}} \quad (6.9)$$

$\sigma_{H_2O}$  при данной температуре находят по справочнику.

## Влияние природы и концентрации растворенного вещества на поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение растворов  $\sigma$  отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя  $\sigma_0$ . Зависимость  $\sigma$  от концентрации растворенного вещества при  $T=const$  называют **изотермой поверхностного натяжения**.

Для водных растворов различают несколько типов изотерм поверхностного натяжения (рис.6.2).

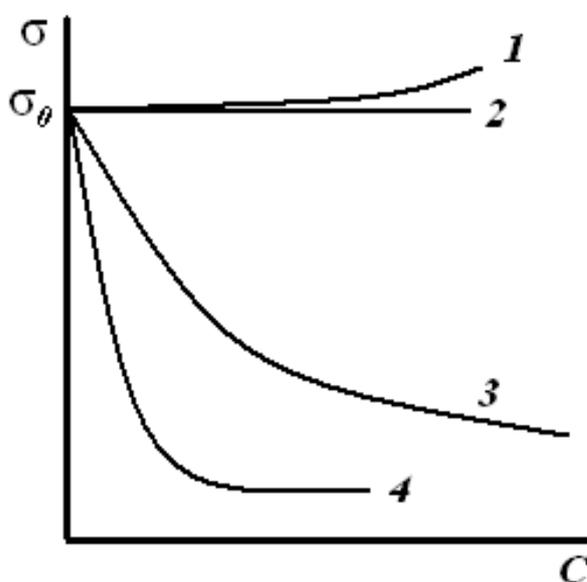


Рис. 6.2. Изотермы поверхностного натяжения: 1 и 2 – ПИВ; 3 – ПАВ; 4 – мицеллообразующие ПАВ.

Эти вещества менее полярны, чем растворитель. Молекулы ПАВ дифильны, т.е. состоят из гидрофильной (полярная группа) и гидрофобной (углеводородная цепь, радикал) группировок.

Третий тип изотерм адсорбции (кривая 4) образуют **мицеллообразующие (коллоидные) ПАВ**. Их молекулы содержат большой гидрофобный радикал и сильно гидратирующуюся полярную группу. В растворах таких соединений при некоторой небольшой концентрации, называемой **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**, самопроизвольно образуются агрегаты из ориентированных молекул – мицеллы. Мицеллы почти не снижают поверхностного натяжения раствора, которое определяется, главным образом, индивидуальными молекулами ПАВ. Этим объясняется резкое понижение  $\sigma$  в области концентраций до ККМ и почти постоянная величина  $\sigma$  при мицеллообразовании.

Первый тип изотерм образуют **поверхностно-инактивные вещества (ПИВ)**, растворение которых не изменяет (кривая 1) или слегка повышает (кривая 2) величину поверхностного натяжения. ПИВ более полярны, чем чистый растворитель. Это электролиты по отношению к воде.

Второй тип изотерм образуют **поверхностно-активные вещества (ПАВ)**, снижающие при растворении поверхностное натяжение (кривая 3).

## Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ обладают малой растворимостью в воде, что проявляется в их положительной поверхностной активности, а с ростом концентрации – в значительной ассоциации молекул, переходящей в мицеллообразование. Для изотерм поверхностного натяжения коллоидных ПАВ характерно более резкое понижение  $\sigma$  с увеличением концентрации по сравнению с истинно растворимыми ПАВ и наличие излома на изотерме в области очень низких концентраций, соответствующих истинной растворимости ( $10^{-3} \div 10^{-6}$  моль/л). При дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение остается практически постоянным. Концентрация в точке излома на изотерме поверхностного натяжения соответствует **критической концентрации мицеллообразования (КММ)**. Выше КММ в растворе самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрорегетерогенную систему (золь).

Более резко точка излома выявляется на изотерме, построенной в координатах  $\sigma - \lg C$  для неионогенных ПАВ (рис.6.3.) и  $\sigma - \lg C^{\nu}$  для ионогенных ПАВ,  $\nu$  – число ионов, образующихся при диссоциации молекулы ПАВ).

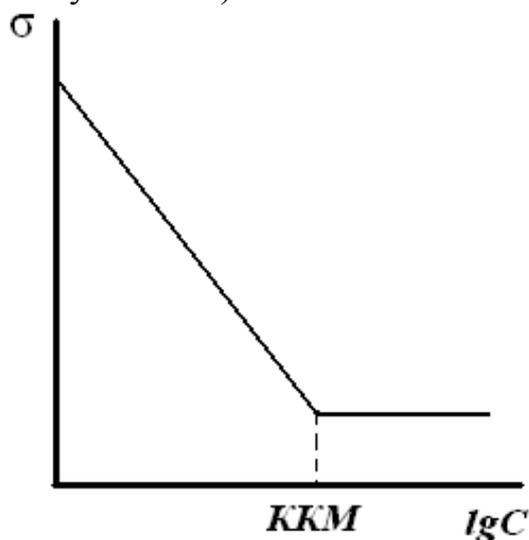


Рис. 6.3. Изотерма поверхностного натяжения в растворах коллоидных ПАВ.

Растворы коллоидных ПАВ являются лиофильными коллоидными системами, т.е. самопроизвольно образующимися с минимум энергии Гиббса и термодинамически устойчивыми.

Под **мицеллой** понимают ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к растворителю, а лиофобные группы собираются вместе, образуя ядро мицеллы. Число молекул, составляющих мицеллу, называют числом ассоциации, а сумму молекулярных масс всех молекул в мицелле – мицеллярной массой.

Ориентирование дифильных молекул ПАВ в мицелле обеспечивает минимальное межфазное натяжение на границе мицелла –

среда и тем самым термодинамическую устойчивость мицеллярного раствора.

При концентрации ПАВ в водном растворе, незначительно превышающих ККМ, в растворе образуются сферические мицеллы (мицеллы Гартли). Внутренняя часть этих мицелл состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, а наружная образована гидратированными полярными группами. Сферические мицеллы могут содержать от 20 до 100 и более молекул ПАВ. С увеличением концентрации сферические мицеллы, взаимодействуя между собой, деформируются и принимают цилиндрическую, дискообразную или пластинчатую форму (рис.6.4).

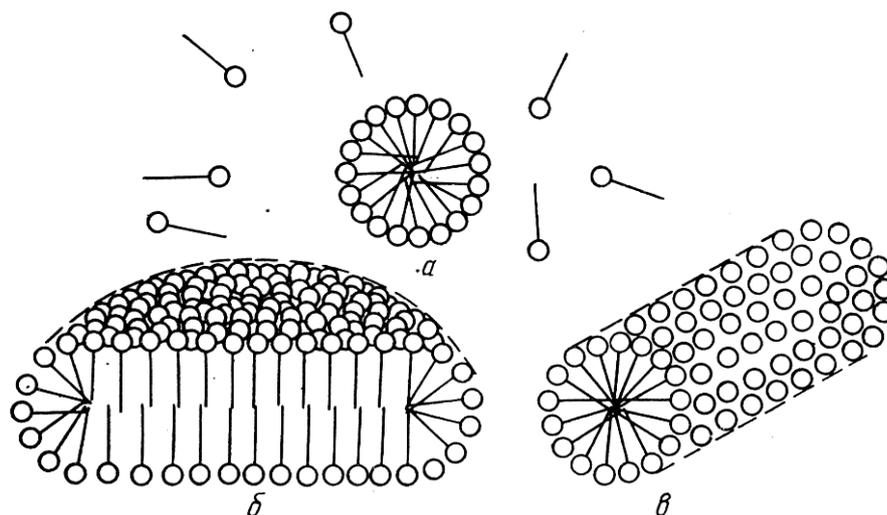


Рис. 6.4. Мицеллы коллоидных ПАВ: а – сферические; б – дискообразные; в – цилиндрические.

При концентрациях, в 10-50 раз превышающих ККМ, молекулы ПАВ приобретают цепочечную ориентацию и могут образовывать жидкокристаллическую структуру. Последней стадией агрегации при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ является образование геля и, в конце концов – твердого ПАВ.

В растворах коллоидных ПАВ количество вещества в мицеллярной форме во много раз превышает его количество в молекулярно-растворенном состоянии. Таким образом можно добиться большого содержания ПАВ в растворителе, несмотря на незначительную истинную растворимость ПАВ.

Мицеллообразование в водных растворах характерно для ПАВ, в молекулах которых содержится более 8 атомов углерода.

## Экспериментальная часть

### Цель работы:

Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) по зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ от концентрации.

### Приборы и реактивы:

- прибор для определения поверхностного натяжения методом максимального давления пузырька воздуха;
- пипетки, вместимостью 20,0 и 10,0 мл;
- раствор коллоидного ПАВ.

### Порядок выполнения работы:

Поверхностное натяжение на границе раствор ПАВ – воздух определяют методом наибольшего давления пузырька газа на установке, схема которой приведена на рис.4.

1. Стекланный сосуд 2 ополаскивают дистиллированной водой, наливают в него дистиллированную воду до уровня, при котором капилляр 3 только касался бы поверхности воды 1.
2. Открывают кран сосуда 4 и регулируют скорость вытекания воды из этого сосуда так, чтобы пузырьки, проскакивающие из капилляра 3 в жидкость 1, появлялись через 6 – 10 секунд.
3. В момент проскоку пузырьков фиксируют в мм максимальную разность уровней жидкости ( $h$ ) в манометре 5. Значение  $h$  фиксируют трижды, результаты заносят в таблицу 1.
4. Воду из сосуда выливают и приливают в него раствор коллоидного ПАВ самой маленькой концентрации.
5. Аналогичным образом три раза измеряют значение  $h$  для этого раствора.
6. Опыт повторяют с каждым из имеющихся растворов коллоидного ПАВ, последовательно переходя от меньшей его концентрации к большей. Все данные заносят в таблицу 6.1.
7. Находят среднее значение  $h$  для каждого опыта.
8. Рассчитывают поверхностное натяжение  $\sigma_x$  по уравнению 6.10. Поверхностное натяжение воды  $\sigma_{H_2O}$  находят из справочника или по таблице 2.

$$\sigma_X = \sigma_{H_2O} \frac{\Delta h_X}{\Delta h_{H_2O}} \quad (6.10)$$

9. По расчетным данным строят изотерму поверхностного натяжения в координатах  $\sigma - \lg C$  и определяют ККМ исследуемого раствора ПАВ.

Таблица 6.1

*Зависимость поверхностного натяжения раствора мицеллообразующего ПАВ от концентрации*

Концентрация раствора ПАВ, моль/л	$\lg C$	$\Delta h$ , мм			$\Delta h_{cp}$ , мм	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>

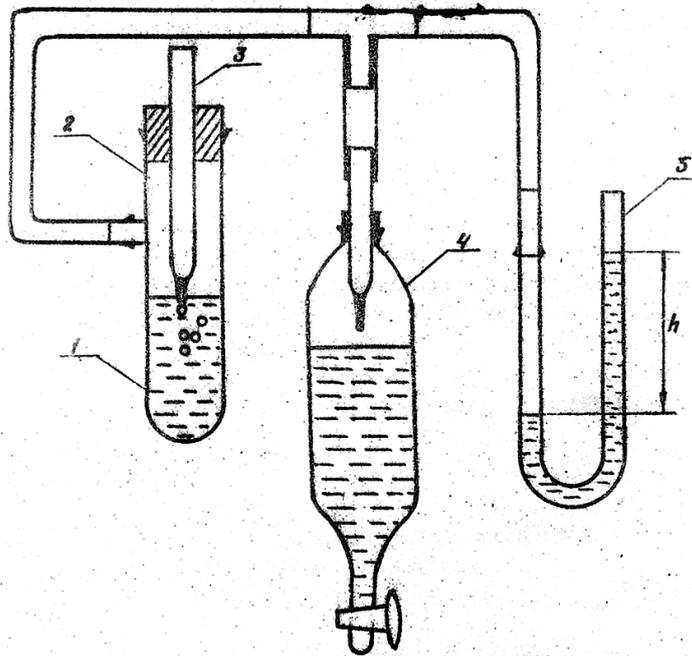


Рис.6.4. Схема установки для определения поверхностного натяжения жидкости методом максимального давления пузырька газа.

Таблица 6.2

*Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры*

t, °C	0	10	20	25	30	40
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	75,62	74,75	72,75	71,96	71,15	69,55

## Содержание

	Стр.
Введение	3
1 Определение теплоты парообразования легколетучих жидкостей	5
2 Построение диаграммы плавкости системы фенол-нафталин	20
3 Определение константы диссоциации слабого электролита	58
4 Получение, очистка и исследование процесса коагуляции коллоидного раствора	72
5 Определение электрокинетического потенциала методом электрофореза	84
6 Исследование мицеллообразования в растворах коллоидных ПАВ	94

**Любовь Сергеевна Анисимова  
Нина Павловна Пикула  
Елена Валентиновна Михеева  
Евгения Ильинична Сметанина  
Владимир Евгеньевич Катюхин**

## **ПРАКТИКУМ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения

Научный редактор  
Доктор химических наук, профессор А. А. Бакибаев

Редактор И. И. Иванов

Подписано к печати  
Формат 60x84/16. Бумага офсетная.  
Плоская печать. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.  
Тираж экз. Заказ . Цена свободная.  
Издательство ТПУ. 634034, Томск, пр. Ленина, 30.