



*Санкт-Петербургская Государственная Химико-
Фармацевтическая Академия*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Родионова Е.Ю.

Кафедра физической и коллоидной химии

Цель работы

Вычислить:

- ☐ тепловой эффект реакции;
- ☐ изменение энтропии;
- ☐ изменение изобарного потенциала системы;
- ☐ значение константы равновесия K_p для заданной температуры;
- ☐ степень превращения исходных веществ, равновесный состав (в молях и мольных процентах) и выход конечного продукта.

Химическая термодинамика разрабатывает способы, позволяющие вычислять свойства вещества на основе знаний об индивидуальных молекулах, дает точные соотношения между измеряемыми свойствами системы и отвечает на вопрос, насколько глубоко пройдет та или иная химическая реакция, прежде чем будет достигнуто стационарное или равновесное состояние.

В основе термодинамики лежат три фундаментальных закона:

- 1) закон сохранения;
- 2) закон возрастания энтропии;
- 3) теорема Нернста.

Эти законы позволяют рассчитывать тепловые эффекты и выход химических реакций, определять пути повышения эффективности химических реакций и направление их самопроизвольного течения, оценивать условия равновесия и возможности его смещения под влиянием внешних условий.

Термодинамическая система (1.1)

- макроскопическая физическая система, состоящая из большого числа частиц (не требующая для своего описания привлечения микроскопических характеристик отдельных частиц) и имеющая границы (реальные или условные), отделяющие её от окружающей среды.
- ✓ *открытые*, обменивающиеся веществом и энергией с др. системами;
- ✓ *закрытые*, не обменивающиеся веществом с др. системами, но обменивающиеся энергией;
- ✓ *изолированные*, не обменивающиеся с др. системами ни энергией, ни веществом.

1ое начало термодинамики (1.1)

Количество теплоты, сообщаемое телу, идет на увеличение его внутренней энергии и на совершение телом работы:

$$\Delta Q = \Delta U + A$$

(1.1,1.2) Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, равен изменению *энтальпии* ΔH_r .
Энтальпией называют функцию состояния, определяемую уравнением
 $H = U + pV$, где p – давление в системе; V – объем системы.

(1.2) Тепловой эффект определяют при выполнении следующих условий:

- 1) реакция должна пройти необратимо и до конца;
- 2) температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковы;
- 3) в системе должны отсутствовать все виды работ, кроме работы расширения;
- 4) объем и давление должны быть постоянными.

Закон Гесса:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы (при условии, что процесс протекает при постоянном давлении, или при постоянном объеме).

(1.2) Тепловой эффект определяют при выполнении следующих условий:

- 1) реакция должна пройти необратимо и до конца;
- 2) температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковы;
- 3) в системе должны отсутствовать все виды работ, кроме работы расширения;
- 4) объем и давление должны быть постоянными.

Закон Гесса:

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы (при условии, что процесс протекает при постоянном давлении, или при постоянном объеме).

Стандартное состояние

За *стандартное состояние для газа* принят газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении в 1 атмосферу ($1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$) и некоторой базисной температуре. За *стандартное состояние для чистой жидкости* принято состояние данного вещества при давлении в 1 атмосферу и некоторой базисной температуре. За *стандартное состояние для твердого вещества* принято наиболее характерное кристаллическое состояние данного вещества при давлении в 1 атмосферу и некоторой базисной температуре.

Стандартный тепловой эффект реакции (1.3)

Стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образований продуктов реакции и суммой стандартных теплот образований исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты ν :

$$H_{r, 298}^0 = \sum (\nu_i H_{f, 298}^0) (\text{прод.}) - \sum (\nu_i H_{f, 298}^0) (\text{исх.}), \quad (1.3)$$

где $H_{f, 298}^0$ – стандартная теплота образования вещества.

Стандартная теплота образования – это стандартный тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Стандартный тепловой эффект реакции (1.4)

Стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (ν_i):

где $\Delta H^0_{c, 298}$ – стандартная теплота сгорания вещества.

$$H^0_{r, 298} = \sum (\nu_i H^0_{c, 298}) (\text{исх.}) - \sum (\nu_i H^0_{c, 298}) (\text{прод.}), \quad (1.3)$$

где $H^0_{c, 298}$ – стандартная теплота сгорания вещества.

- *Стандартная теплота сгорания* – это стандартный тепловой эффект реакции сгорания в атмосфере кислорода одного моля вещества до простейших оксидов, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Теплоемкость (1.5)

Теплоемкостью системы называют количество теплоты ΔQ , которое необходимо сообщить системе, чтобы нагреть ее на 1° :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Размерность теплоемкости системы – [Дж/К], а молярной теплоемкости – [Дж/моль·К].

при постоянном давлении, то тепловой эффект процесса равен изменению энтальпии $\Delta Q = dH$, и уравнение приобретает вид:

$$\frac{dH}{dT} = C_p$$

Закон Кирхгофа:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r^0}{\partial T} \right) = \sum_{\text{прод}} \nu_i \cdot c_{pi} - \sum_{\text{исх}} \nu_j \cdot c_{pj} = \Delta_r C_p$$



$T=1200\text{ K}$, $P=5\text{ атм.}$

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	S_{298}^0 Дж/(моль·К)	$C_{p,298}$ Дж/(моль К)
C_2H_2	226,75	200,8	43,93
H_2	0	130,6	28,83
CH_4	-74,85	186,19	35,89

Расчет теплового эффекта реакции при произвольной температуре(1.6)

$$\frac{d}{dT}[\Delta H_r^0] = \Delta C_p$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{r298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Чтобы рассчитать тепловой эффект при заданной температуре T , уравнение интегрируют. Нижним пределом интегрирования обычно выбирается температура 298 К, для которой легко рассчитать тепловой эффект по закону Кирхгоффа. В результате получают

$$\Delta H_r = \Delta H_{r298} + \Delta C_p (T - 298)$$

Энтропия (1.8)

Термодинамическая энтропия — термодинамическая функция, характеризующая меру необратимой превращения теплоты в энергию в системе. В широком смысле, в каком слово часто употребляется в быту, энтропия означает меру неупорядоченности системы; чем меньше элементы системы подчинены какому-либо порядку, тем выше энтропия.

$S = k \ln \Delta\Gamma$, где $\Delta\Gamma$ — число состояний, доступных для системы (статистический вес); k — постоянная Больцмана, равная отношению R/NA ; R — универсальная газовая постоянная; NA — постоянная Авогадро.

(1.8) Энтропия характеризует:

- число состояний, в которых система проводит все время; чем больше энтропия, тем больше таких состояний;
- вероятность состояния; чем больше энтропия состояния, тем вероятнее это состояние;
- связанную энергию системы; чем больше энтропия, тем больше часть внутренней энергии, которую нельзя превратить в работу;
- упорядоченность системы; чем больше энтропия, тем меньше система упорядочена. Энтропия – мера беспорядка.

□ Для фазовых переходов
(например, испарения)
при постоянном
давлении

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{фаз. перехода}}}{T_{\text{фаз. перехода}}}$$

□ Для обратимого процесса :

$$\Delta S = C_p (\ln T_2 - \ln T_1).$$

- (1.8) Изменение энтропии при протекании химической реакции рассчитывают с применением табличных данных о значениях стандартной энтропии участников S_i^0

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i-\text{прод}} (v_i \cdot S_i^0) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i \cdot S_i^0)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты.

Третий закон термодинамики (теорема Нернста) гласит:
Энтропия каждого химического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

$$\begin{aligned} \Delta S_{r_T} &= \Delta S_{r_{298}} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= \Delta S_{r_{298}} + \Delta \quad \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}, \end{aligned}$$

Изменение энтропии для необратимого процесса рассчитывают, рассматривая путь, по которому протекает процесс, в несколько стадий. При этом каждая из стадий представляется как процесс обратимый.

Например, замерзание переохлажденной воды (то есть воды находящейся при температуре ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) – необратимый процесс. Однако такой процесс можно осуществить через несколько обратимых стадий:

- 1) нагревание воды от исходной температуры до температуры $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) замерзание воды при постоянной температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) охлаждение льда от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до исходной температуры.

Второе начало термодинамики (1.7)

Энтропия замкнутой системы не убывает:

$$\underline{dS \geq 0.}$$

Для любого бесконечно малого изменения в любой системе дифференциал энтропии больше, чем элементарное приведенное количество теплоты $\delta Q/T$, сообщаемое системе или равно ему:

$$dS \geq \delta Q/T.$$

В соответствии с этим изменяются и критерии определения обратимости процессов. Для обратимых процессов в уравнении имеет место знак равенства, а для необратимых — знак неравенства.

Процессы (1.7,1.8)

Второй закон термодинамики устанавливает различие между *процессами обратимыми* [при их протекании энтропия не изменяется] и *необратимыми* [при их протекании энтропия возрастает]. Направление обратимого процесса можно изменить на противоположное, изменив на бесконечно малую величину один из термодинамических параметров, определяющих течение процесса. Обратимый процесс можно совершить без изменений в окружающей среде

Самопроизвольными называют процессы, которые протекают без внешних воздействий (например, течение воды сверху вниз). *Несамостоятельными* называют процессы, требующие для своего протекания внешней энергии.

Энергия Гиббса 1.9

Энергией Гиббса называют функцию состояния, определяемую уравнением

$G = U + pV - TS$, где U – внутренняя энергия; p – давление; V – объем; S – энтропия; T – температура.

из закона о возрастании энтропии $\Delta G < 0$

Изобарный потенциал образования химического вещества представляет собой изменение энергии Гиббса для реакции, в которой 1 моль вещества в его стандартном состоянии образуется из простых веществ, взятых в их стандартных состояниях. Размерность изобарного потенциала образования обычно [кДж/моль]. *Изменение изобарного потенциала реакции*

$$\Delta G_{r,T,i}^0 = \sum_i (\text{коэф. стех.} \cdot \Delta G_{f,T,i}^0) - \sum_j (\text{коэф. стех.} \cdot \Delta G_{f,T,j}^0)$$

Энергия Гиббса 1.10

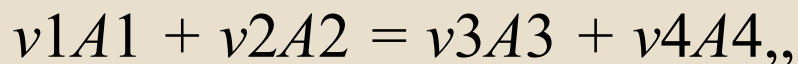
Для расчета изобарного потенциала реакции, протекающей при температуре, для которой отсутствуют табличные данные, то пользуются *уравнением Гиббса–Гельмгольца*:
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

На основании этого уравнения можно утверждать, что протекание процесса зависит от двух слагаемых: энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$. В пользу самопроизвольного процесса (когда убывает потенциал) говорят отрицательное значение ΔH и положительное значение ΔS , что означает уменьшение энергии и увеличение неупорядоченности. Самопроизвольный процесс всегда приводит к минимально возможному значению $(\Delta H - T\Delta S)$.

Константа равновесия(1.11)

Нельзя изменить парциального давления (концентрации) ни одного из веществ, участвующих в реакции, чтобы это не повлекло за собой изменения парциальных давлений (концентраций) остальных веществ, участвующих в реакции.

Для реакции типа

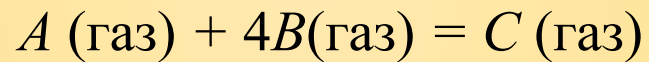


$$\left(\frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} \right) = K_p$$

где K_p – константа равновесия; p_i – парциальные равновесные давления участников реакции; ν_i – стехиометрические коэффициенты.

Химическое сродство (1.11)

Под химическим сродством понимают способность вещества вступать в химические реакции. Способность же химических реакций к самопроизвольному протеканию оценивают по изменению энергии Гиббса ΔG . Принято для этой оценки использовать стандартное изменение энергии Гиббса ΔG^0_T , при условии, что в исходном состоянии в системе присутствуют все компоненты, исходные и конечные, в количествах обеспечивающих парциальное давление каждого в одну атмосферу (когда исходные вещества, находящиеся в стандартном состоянии превращаются в продукты реакции в стандартном состоянии). Если в данной системе протекает реакция и система достигает равновесия $\Delta G^0_T = -RT \ln K_p$. Эту величину иногда называют *химическим сродством*.



Вещество, моль	Исходный состав, моль	Прореагировало или образовалось к моменту равновесия, моль	Равновесный состав, моль	p_i
A	1	x	1-x	
B	5	4x	5-4x	
C	0	x	x	
Σ	6		6-4x	

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B^4} = \frac{x p (6 - 4x) (6 - 4x)^4}{x (6 - 4x) (1 - x) p (5 - 4x)^4 p^4} = \frac{16 (3 - 2x)^4}{(1 - x) (5 - 4x)^4}$$

Составленное уравнение для K_p превращается в равенство:

$$K_p = \frac{M}{p^4}$$

после логарифмирования которого имеем:

$$\lg K_p = \lg M - 4 \lg p,$$

откуда

$$\lg M = \lg K_p + 4 \lg p.$$



ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.

Фазовые равновесия (2.1)

Равновесия, которые устанавливаются в неоднородной (многофазной) системе называются фазовыми равновесиями. Они составляют особую область физической химии и имеют не только теоретическое значение, но и играют чрезвычайно большую роль в процессах приготовления лекарственных средств, начиная от синтеза субстанции лекарственного вещества, его выделения и очистки и кончая изготовлением и хранением лекарственной формы.

Фаза. Условия фазового равновесия (2.1)

Фазой называют однородную часть материальной вселенной, ограниченную поверхностью раздела и обладающую при отсутствии внешних полей во всех точках одинаковыми физико-химическими свойствами

Условия равновесия фаз

$$✓ \quad T_1 = T_2$$

$$✓ \quad P_1 = P_2$$

$$✓ \quad \mu_{i1} = \mu_{i2}$$

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

Химический потенциал — термодинамическая функция, применяемая при описании состояния систем с переменным числом частиц. Определяет изменение термодинамических потенциалов (энергии Гиббса, внутренней энергии, энтальпии и т. д.) при изменении числа частиц в системе. Представляет собой энергию добавления одной частицы в систему без совершения работы.

Правило фаз Гиббса (2.2)

Число степеней свободы (число интенсивных переменных, которым можно одновременно задать произвольные значения) открытой многокомпонентной гетерогенной системы в состоянии равновесия находят посредством соотношения, которое представляет собой математическую формулировку правила фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2 \longrightarrow P \text{ и } T$$



Число компонентов

Для фазовых диаграмм бинарных систем $C = K - \Phi + 1$, так как для них либо температура остается постоянной и меняется давление, либо меняется давление, а температура остается постоянной.

Идеальный раствор (2.3)

Идеальными называются растворы, в которых энергия взаимодействия между разнородными молекулами (связь типа А-В) и между однородными молекулами (связь типа А-А, В-В) одинакова. Обычно это вещества близкие по химической природе, как например, бензол и толуол.

Для идеальных растворов справедлив закон Рауля:

$$P_{\text{толуол}} = P^*_{\text{толуол}} X_{\text{толуол}}$$

где $P_{\text{толуол}}$ – парциальное давление насыщенного пара толуола над раствором; $P^*_{\text{толуол}}$ – давление насыщенного пара толуола над чистым жидким толуолом; $X_{\text{толуол}}$ – мольная доля толуола в растворе.

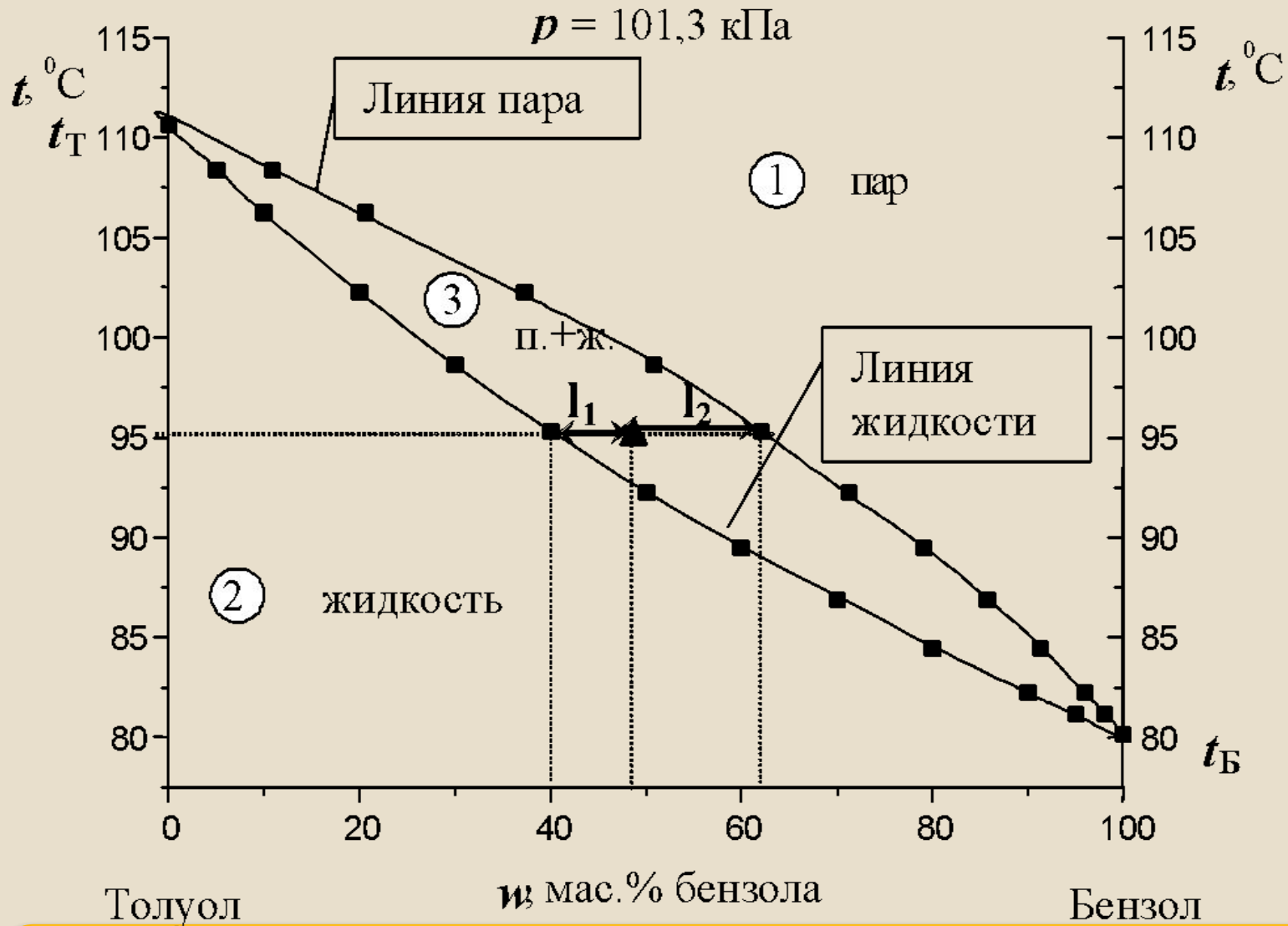


Диаграмма кипения бензола и толуола
(идеального раствора (2.3))

Положительное отклонение от закона Рауля (2.4)

Свойства реальных жидких смесей в большей или меньшей степени отклоняются от идеальных. Причины отклонения можно свести к двум. Первая – изменение размера частиц; вторая – разная энергия взаимодействия между однородными и разнородными частицами (связи типа А-В оказываются менее прочные).

Если при образовании раствора размер частиц уменьшается, например, за счет диссоциации, то частицам становится легче покидать раствор, в результате давление насыщенного пара оказывается больше, чем предписывается законом Рауля. Такие системы, называются *системами с положительным отклонением от закона Рауля*. Их повышенное давление требует меньшего нагрева, для доведения величины давления насыщенного пара до внешнего давления. Поэтому они закипают при более низких температурах, и поэтому их диаграмма кипения оказывается вогнутой вниз.

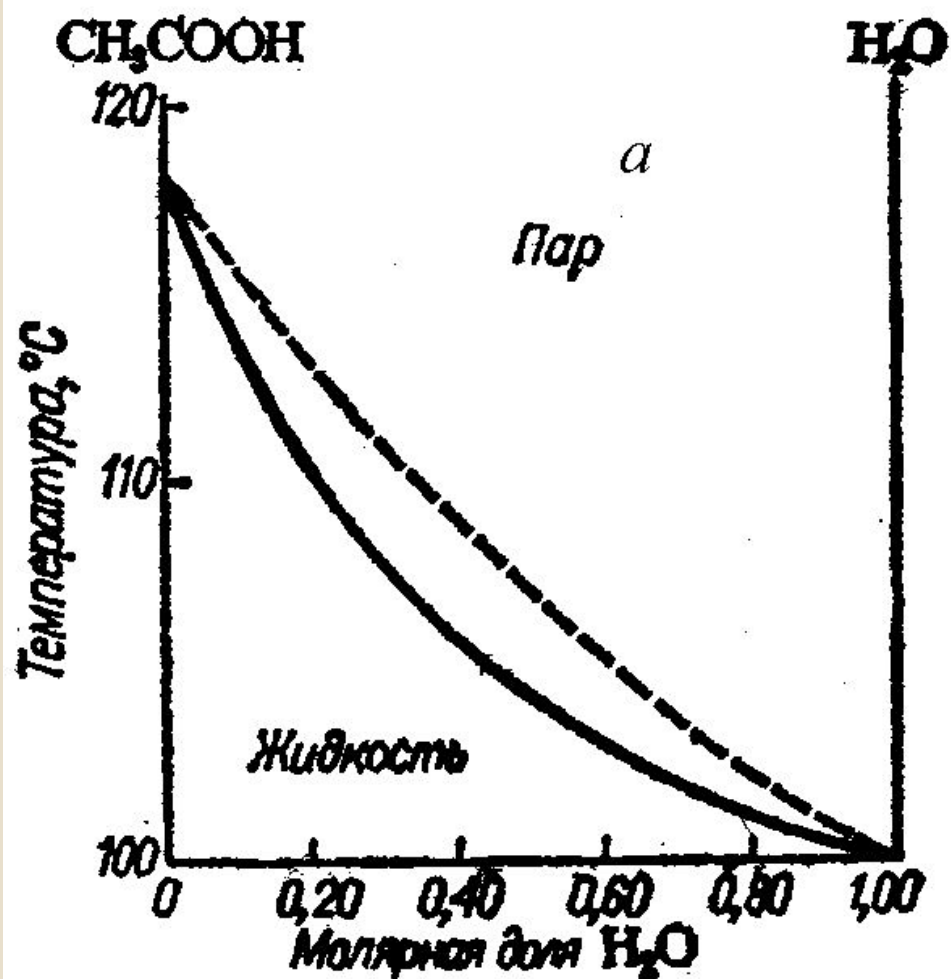


Диаграмма кипения с положительным отклонением от закона Рауля (2.4).

Отрицательное отклонение от закона Рауля (2.5)

В противоположном случае – при укрупнении молекул (при ассоциации) или при более прочных связях типа А-В, частицам труднее покидать раствор, давление насыщенного пара оказывается меньше, чем следует из закона Рауля и диаграммы кипения выгибаются вверх. Такие системы называются *системами с отрицательным отклонением от закона Рауля*.

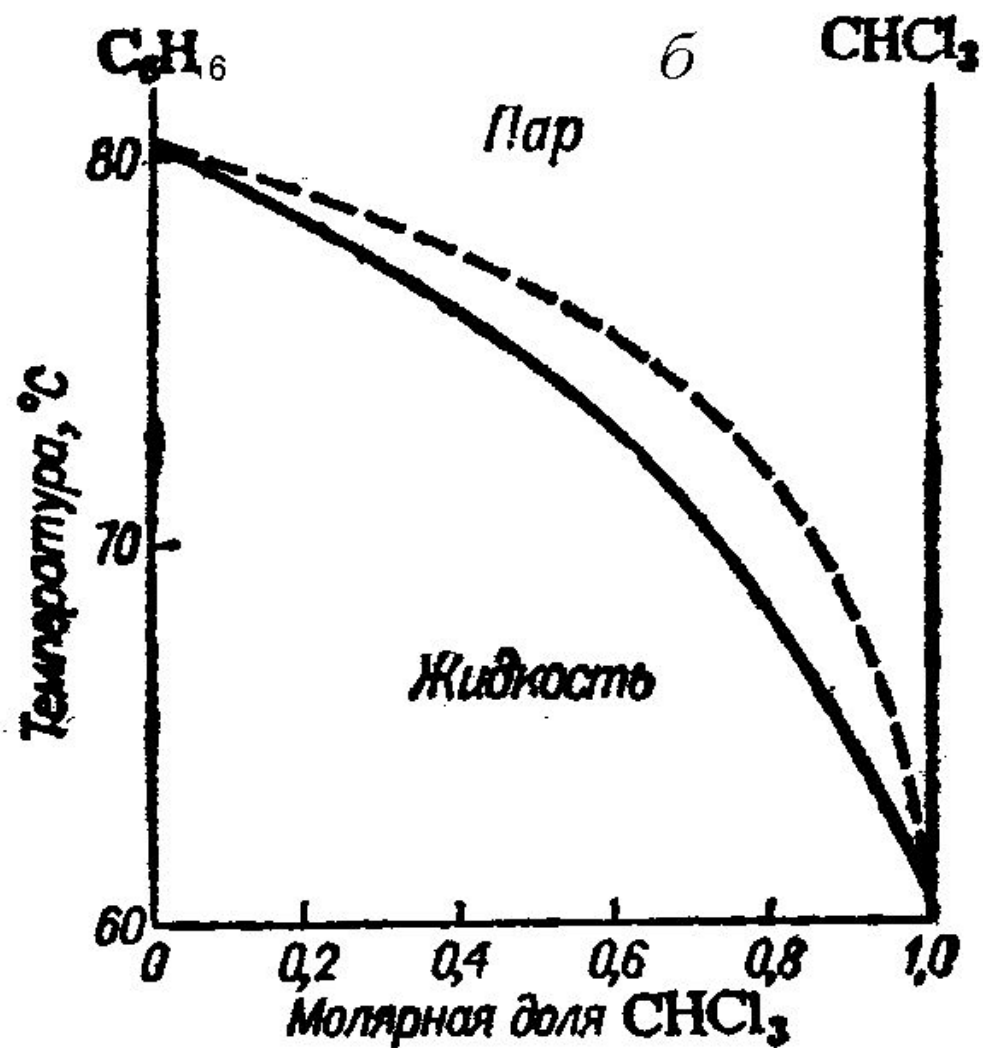
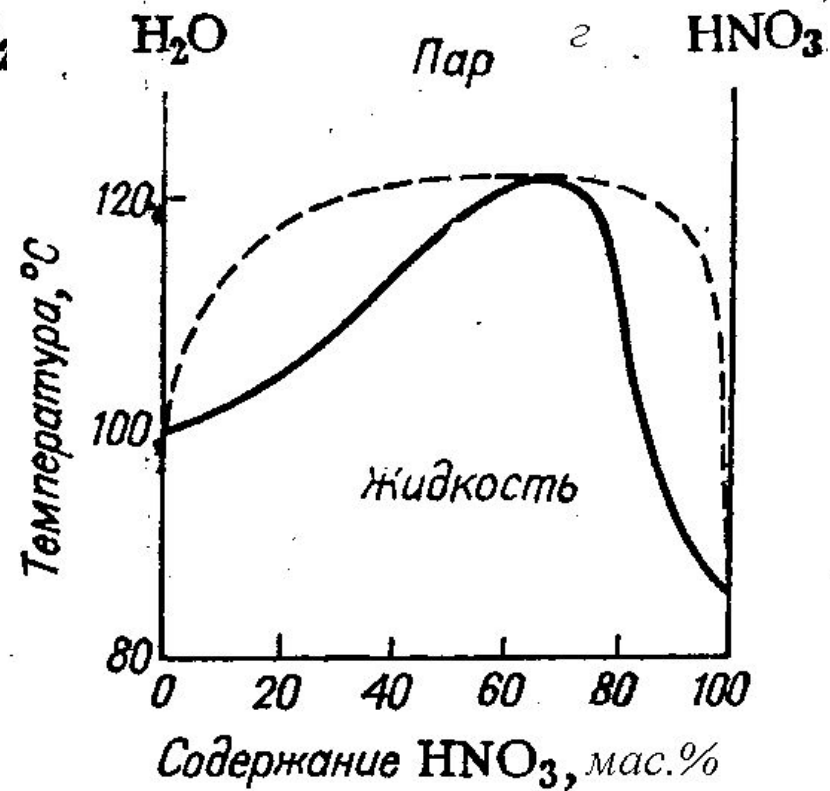
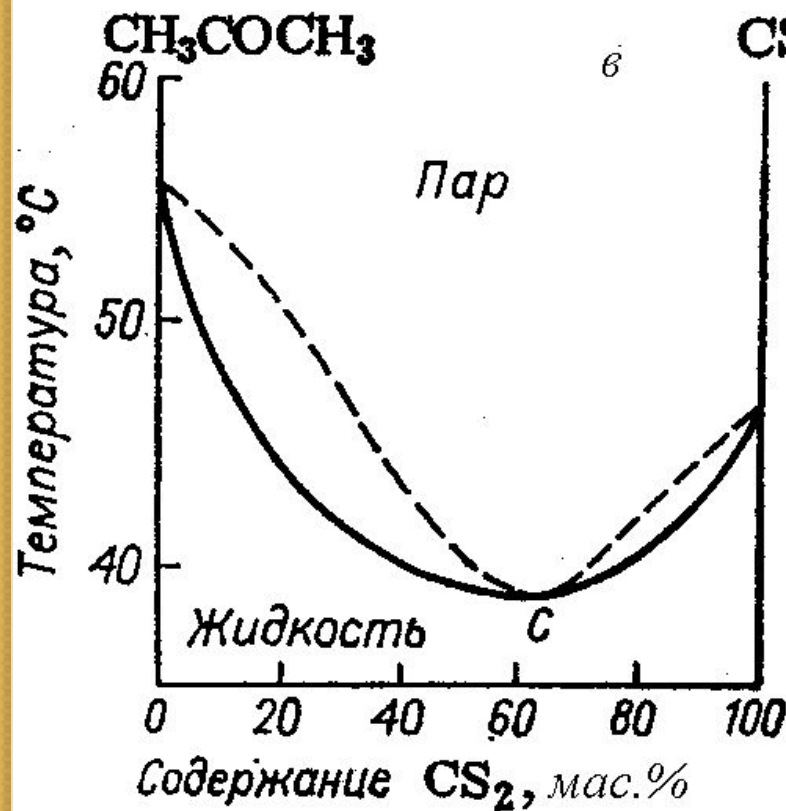


Диаграмма кипения с отрицательным отклонением от закона Рауля(2.5).

Законы Коновалова (2.6)

- I. Пар, по сравнению с жидкостью, обогащен бензолом, температура кипения которого ниже, чем температура кипения толуола (Слайд 7); факт отражает первый закон Гиббса – Коновалова: *пар, по сравнению с жидкостью, обогащен легкокипящим компонентом.*
- II. В точке максимума (или минимума) линии пара и жидкости соприкасаются (второй закон Гиббса - Коновалова). Состав смеси, отвечающий минимуму (или максимуму) на диаграмме кипения называют *азеотропным* (нераздельнокипящим). Пар азеотропной смеси имеет тот же состав, что и жидкость, поэтому ее невозможно разделить на компоненты простой перегонкой.

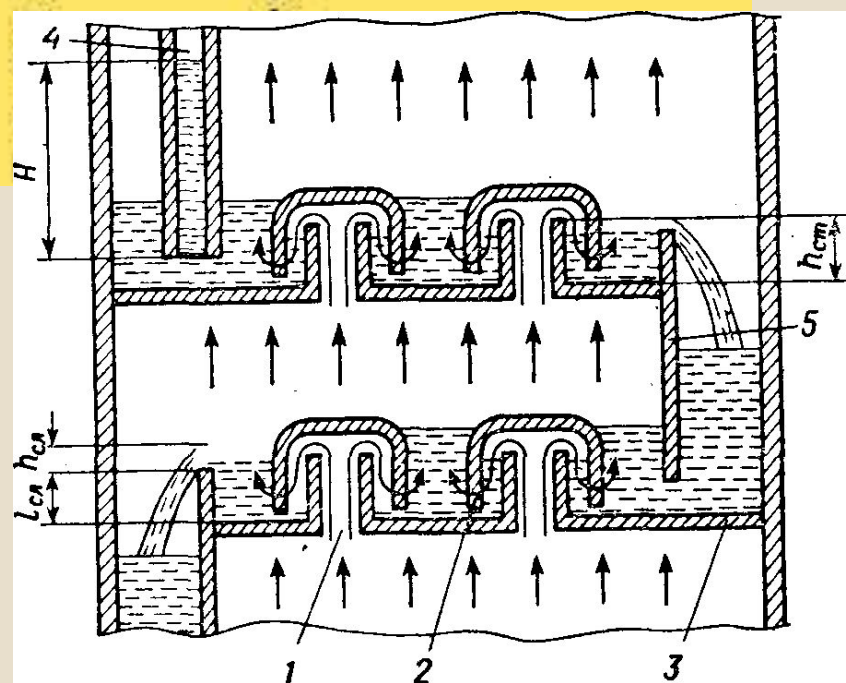
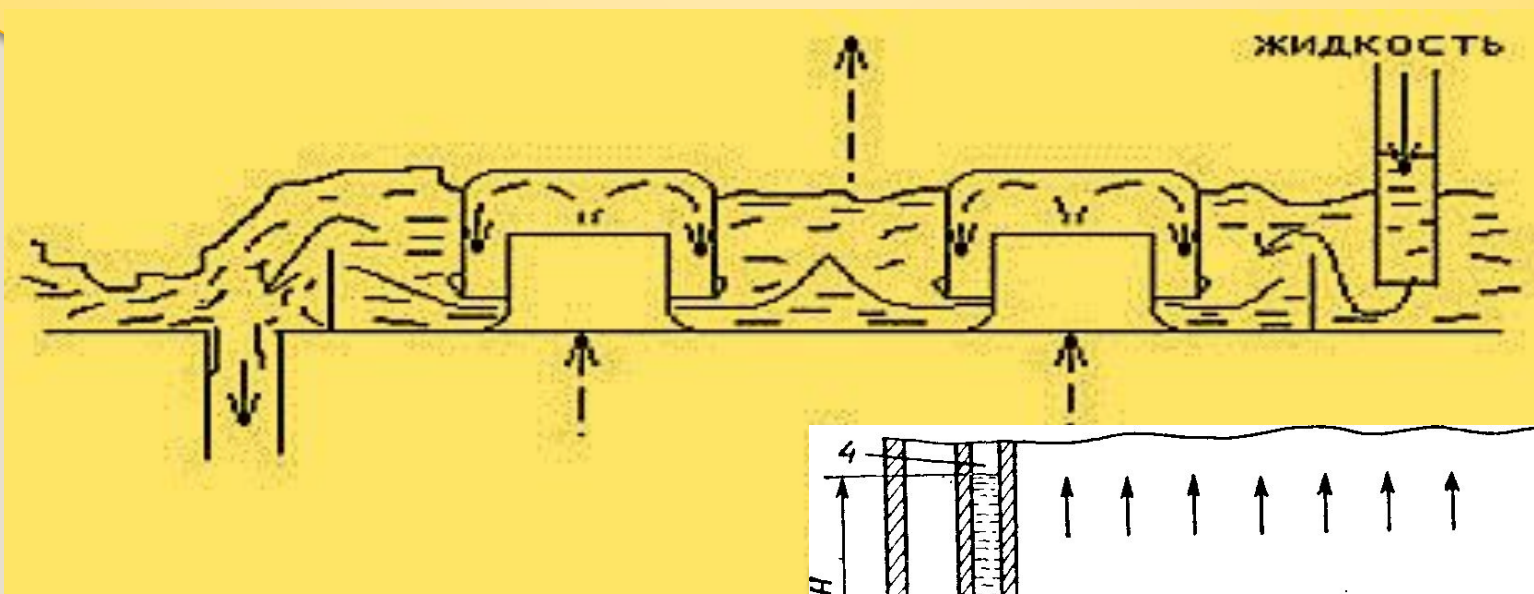


Диаграммы кипения азеотропных систем с положительным (в) и отрицательным (z) отклонением от закона Рауля (2.6).

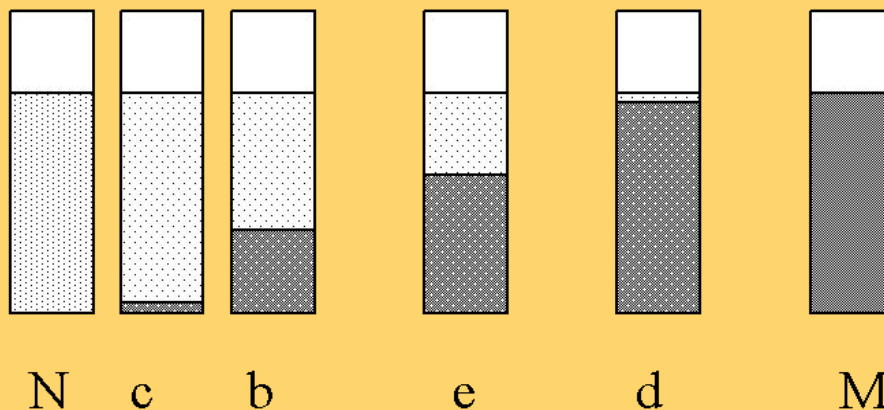
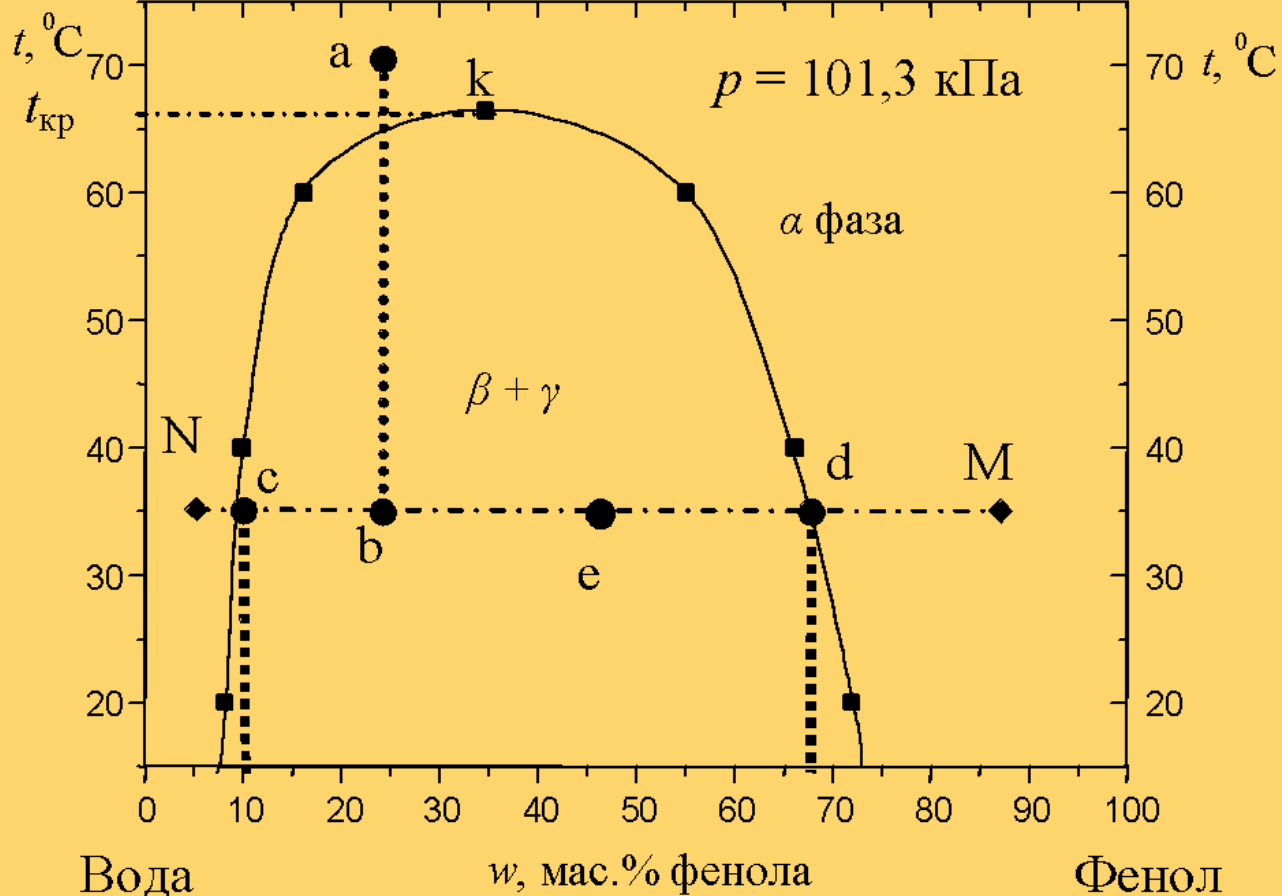
Ректификационная колонна



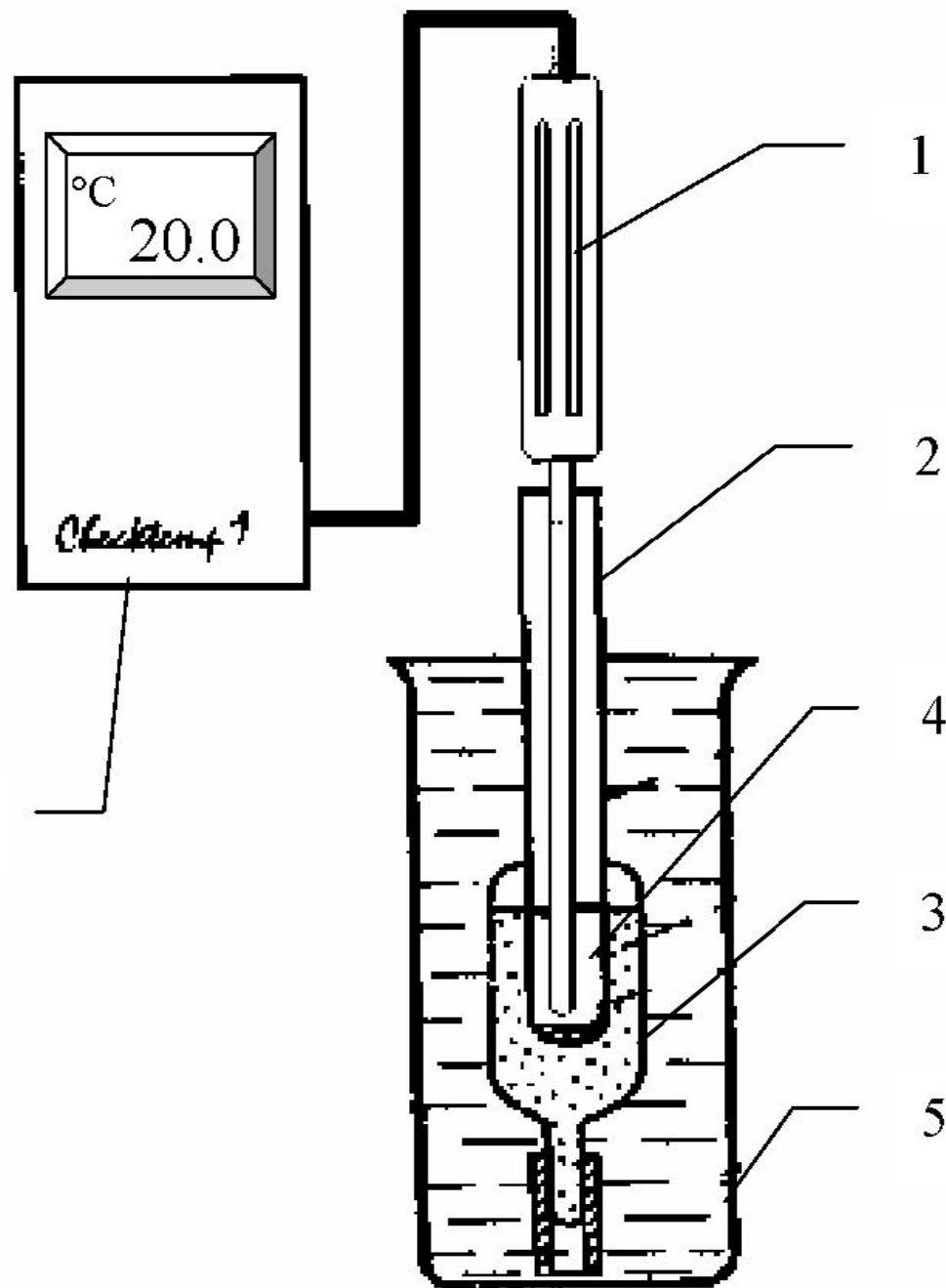
Тарелка ректификационной колонны

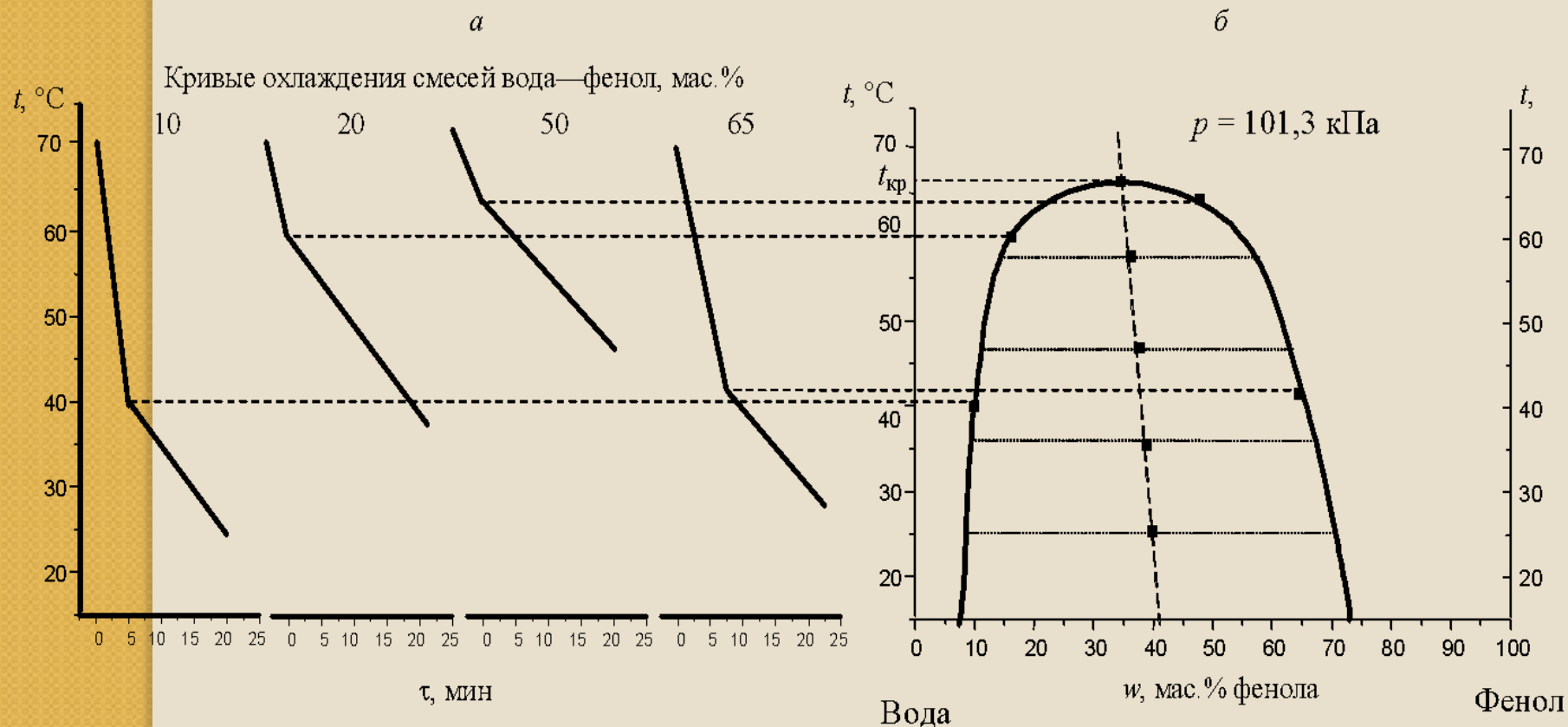


Зависимость
температуры
расслоения жидкой
смеси от состава при
постоянном давлении.
Внизу показаны
состояния системы в
точках диаграммы N , c ,
 b , e , d и M (2.7).



Установка для изучения взаимной растворимости жидкостей: (1) – щуп электронного термометра, (2) – воздушный карман, (3) – ячейка с исследуемой системой, (4) – вода, (5) – водяная баня, (6) — дисплейный блок





Построение диаграммы расслоения (*б*) по кривым охлаждения (*а*) смесей фенол—вода и иллюстрация применения правила Алексеева для определения критической температуры расслоения(2.8)

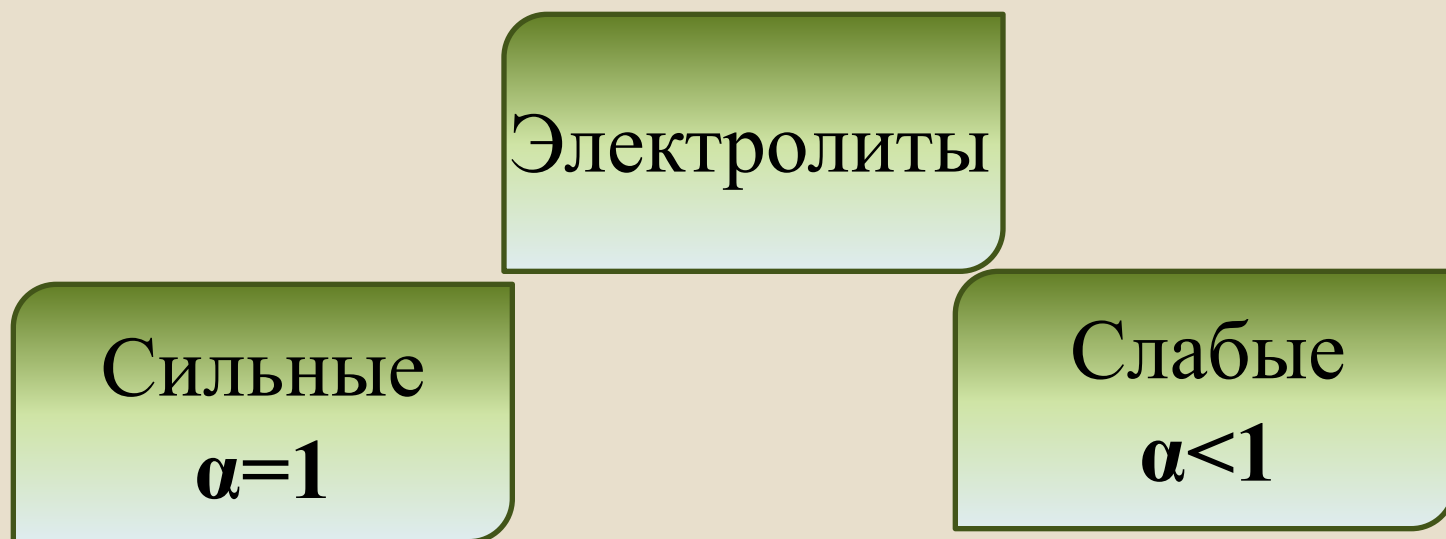
***ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ.
КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ТИТРОВАНИЕ.***

Электролиты 3.1

По способности проводить электрический ток все вещества делятся на электролиты (проводящие электрический ток) и неэлектролиты (не проводящие электрический ток). **Электролиты** - вещества, обладающие ионной проводимостью. К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. В среде высокой диэлектрической проницаемости (спирты, вода и др.) они распадаются на ионы. Процесс распада молекул на ионы называется **электролитической диссоциацией**: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Диссоциация электролитов на ионы сопровождается сольватацией, т.е. взаимодействием ионов с полярными молекулами растворителя. Если растворителем является вода, то термин «сольватация» заменяется термином «гидратация».

(3.1-3.2) Количественной характеристикой процесса диссоциации является **степень диссоциации (α)**, которая показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы ($N_{\text{ион}}$), к общему числу растворенных молекул ($N_{\text{общ}}$):

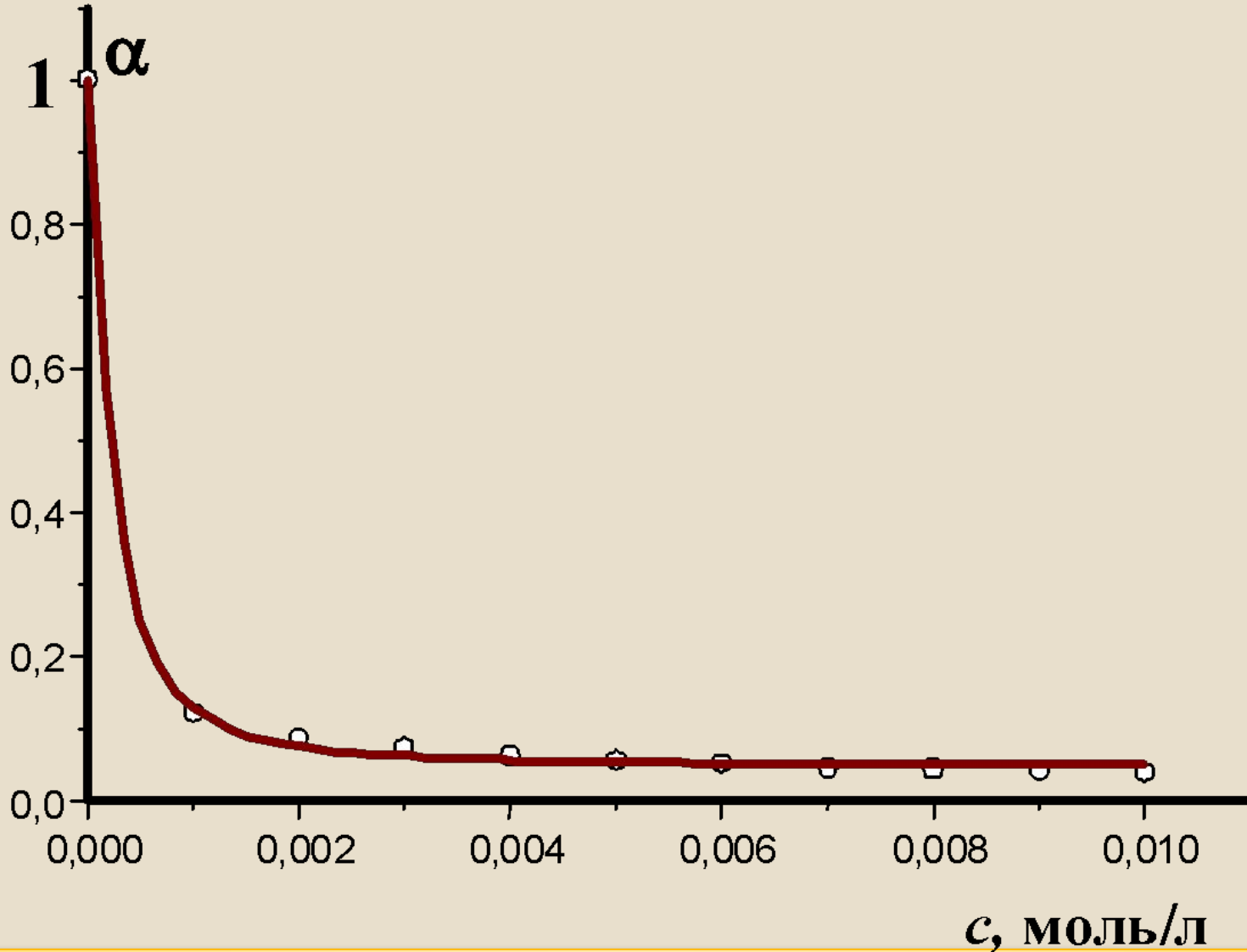
$$\alpha = N_{\text{ион}} / N_{\text{общ}}$$



Сильные электролиты полностью распадаются на ионы (в разбавленных растворах), а слабые – частично.

На степень диссоциации влияют (3.1)

- природа растворителя и электролита: сильными электролитами являются вещества с ионными и ковалентными сильно-полярными связями; хорошей ионизирующей способностью, т.е. способностью вызывать диссоциацию веществ, обладают полярные растворители (например, вода);
- температура: поскольку диссоциация — процесс эндотермический, повышение температуры повышает значение α ;
- концентрация: при разбавлении раствора степень диссоциации возрастает, а с увеличением концентрации — уменьшается;
- стадия процесса диссоциации: каждая последующая ступень диссоциации менее эффективна, чем предыдущая
- добавление других электролитов



Зависимость степени диссоциации уксусной кислоты от её концентрации в воде при 25 °С (3.1)

Активность (ионов) — эффективная концентрация с учетом электростатического взаимодействия между ионами в растворе. Активность отличается от концентрации на некоторую величину. Отношение активности (a) к концентрации вещества в растворе (c , в г-ион/л) называется коэффициентом активности: $\gamma = a/c$.

Можно рассчитать средний коэффициент активности из предельного закона Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = - A |z_1 z_2| \sqrt{I},$$

где A - коэффициент, который определяется свойствами

растворителя и температурой. Для водных растворов при 25°C $A = 0.51$

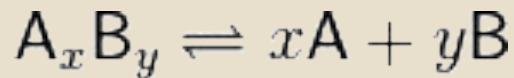
$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2.$$

Ионная сила раствора — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.

(3.2) Константа диссоциации -

константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита

В общей реакции

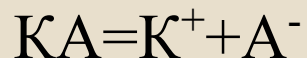


где комплекс разбивается на x единиц A и y единиц B :

$$K_d = \frac{[A]^x \times [B]^y}{[A_x B_y]}$$

где $[A]$, $[B]$ и $[A_x B_y]$ — концентрации A , B и комплекса $A_x B_y$ соответственно

(3.2) Закон разбавления Оствальда



Исходя из определения степени диссоциации, для электролита КА в реакции диссоциации $[A^-] = [K^+] = \alpha \cdot c$, $[KA] = c - \alpha \cdot c = c \cdot (1 - \alpha)$, где α — степени диссоциации электролита.

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Это выражение называют законом разбавления Оствальда. При очень малых α ($\alpha \ll 1$) $K = c\alpha^2$ и $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$

таким образом, при увеличении концентрации электролита степень диссоциации уменьшается, при уменьшении — возрастает.

Электрическая проводимость

- ток, протекающий через образец при приложении к нему единичной разности потенциалов, ед.изм. – См (Сименс), иногда Ом⁻¹

$$G = \frac{I}{\Delta\phi} = \frac{I}{U} = \frac{1}{R}$$

I-сила тока, Δφ – разность потенциалов, в электротехнике она обозначается как напряжение U, R - сопротивление

Удельная электрическая проводимость κ — это проводимость столба жидкости длиной 1 м и поперечным сечением 1 м².

Молярной электрической проводимостью Λ называют проводимость раствора, содержащего 1 киломоль электролита.

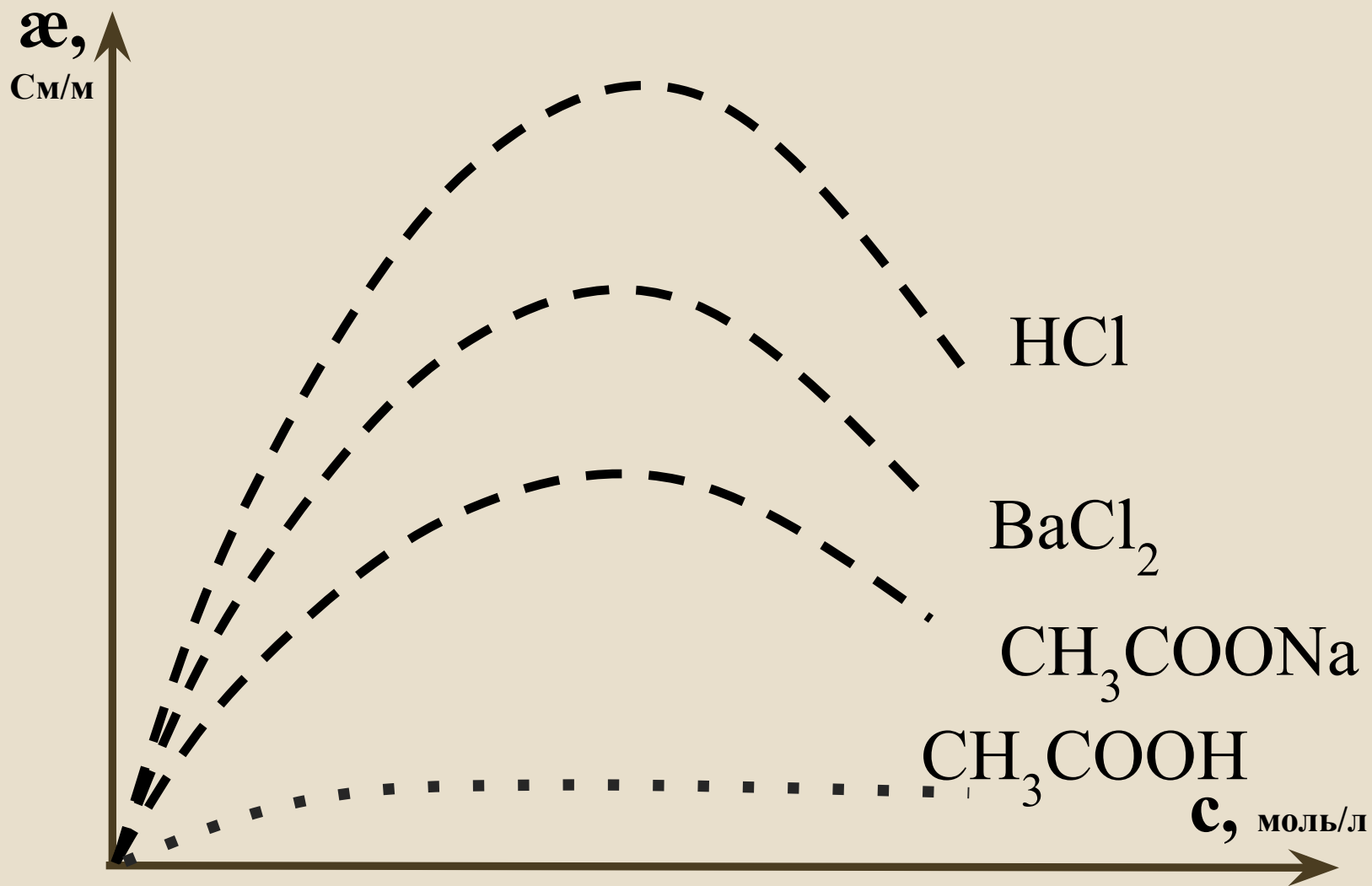
Удельная электрическая проводимость (3.3)

Удельная электрическая проводимость κ — это проводимость столба жидкости длиной 1 м и поперечным сечением 1 м².

$$\kappa = Q \alpha u c$$

где Q - электрический заряд; α - степень диссоциации; c — концентрация электролита; u — обобщенная электрическая подвижность, учитывающая скорости движения всех ионов, участвующих в токопереносе. *Подвижностью иона* называют скорость движения иона в электрическом поле с единичной напряженностью.

Зависит от: температуры (с ростом температуры увеличивается подвижность ионов), вязкости (чем больше вязкость, тем меньше подвижность), заряда ионов, природы электролита (степени диссоциации), ионного радиуса (увеличивается с увеличением размера ионов), концентрации



Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации электролита
(3.3)

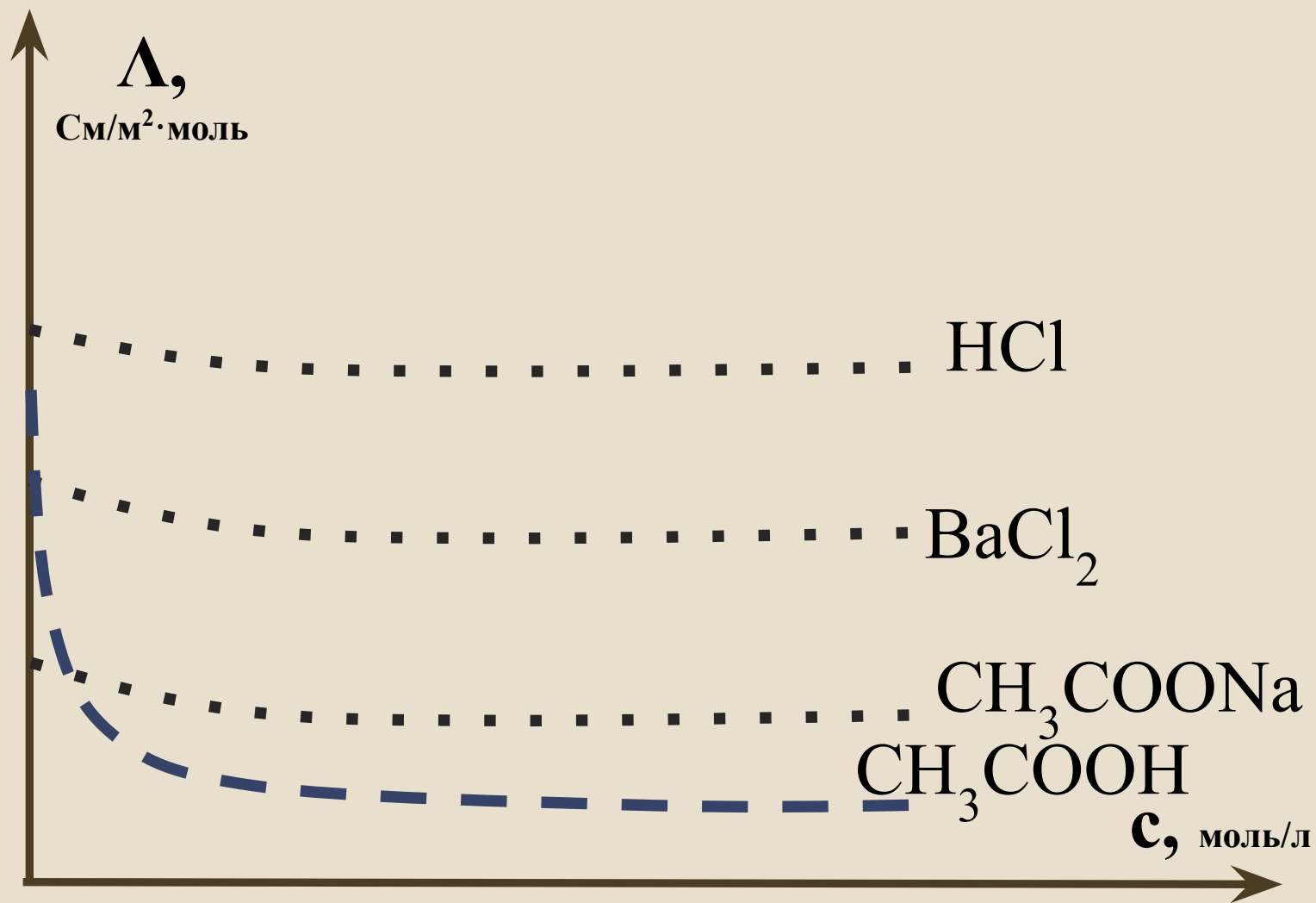
Молярная электрическая проводимость (3.3)

Молярной электрической проводимостью Λ называют проводимость раствора, содержащего 1 киломоль электролита.

$$\Lambda = \kappa / c = Q \alpha u$$

где Q - электрический заряд; α - степень диссоциации; c - концентрация электролита; u - обобщенная электрическая подвижность, учитывающая скорости движения всех ионов, участвующих в токопереносе, κ - удельная проводимость. *Подвижностью иона* называют скорость движения иона в электрическом поле с единичной напряженностью.

Зависит от: температуры (с ростом температуры увеличивается подвижность ионов), вязкости (чем больше вязкость, тем меньше подвижность), заряда ионов, природы электролита (степени диссоциации), ионного радиуса (увеличивается с увеличением размера ионов), концентрации



Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации электролита
(3.4)

Предельная молярная проводимость (3.5)-

- молярная проводимость при бесконечном разбавлении при бесконечном разбавлении (При малых концентрациях ионы движутся независимо друг от друга).

Молярная проводимость предельно разбавленных растворов Λ связана с предельной молярной проводимостью Λ_{∞} очевидным соотношением $\Lambda = \alpha \Lambda_{\infty}$

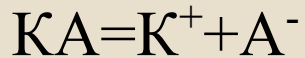
Величина Λ_{∞} , зависит только от природы ионов. Она подчиняется закону разбавления Кольрауша. Закон гласит: при бесконечном разбавлении молярная проводимость электролита $K^{z+}_{v+} A^{z-}_{v-}$, 1 киломоля которого диссоциирует на v^{+} киломолей катиона K^{z+} и v^{-} киломолей аниона A^{z-} , равна сумме молярных проводимостей катионов и анионов:

$$\Lambda_{\infty}(K^{z+}_{v+} A^{z-}_{v-}) = v^{+} \Lambda_{\infty}^{+} + v^{-} \Lambda_{\infty}^{-}$$

**Молярные проводимости Λ_{∞} (См·м /кмоль) индивидуальных ионов в
воде при бесконечном разбавлении и 25 °С**

Ион	Λ_{∞}	Ион	Λ_{∞}	Ион	Λ_{∞}	Ион	Λ_{∞}
H^+	35,0	Mg^{2+}	10,6	OH^-	19,9	NO_3^-	7,1
Li^+	3,9	Ca^{2+}	11,9	F^-	5,5	CH_3COO^-	4,1
Na^+	5,0	Ba^{2+}	12,7	Cl^-	7,6	SO_4^{2-}	16,0
K^+	7,3	Cu^{2+}	10,7	Br^-	7,8	CO_3^{2-}	13,9
Ag^+	6,2	Al^{3+}	18,9	I^-	7,7	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	29,7
CH_3COO^-	4.1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	3.6	Cd^{2+}	10.8	HCOO^-	5.5

(3.2) Закон разбавления Оствальда



Исходя из определения степени диссоциации, для электролита КА в реакции диссоциации $[A^-] = [K^+] = \alpha \cdot c$, $[KA] = c - \alpha \cdot c = c \cdot (1 - \alpha)$, где α — степени диссоциации электролита.

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Это выражение называют законом разбавления Оствальда. При очень малых α ($\alpha \ll 1$) $K = c\alpha^2$ и $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$

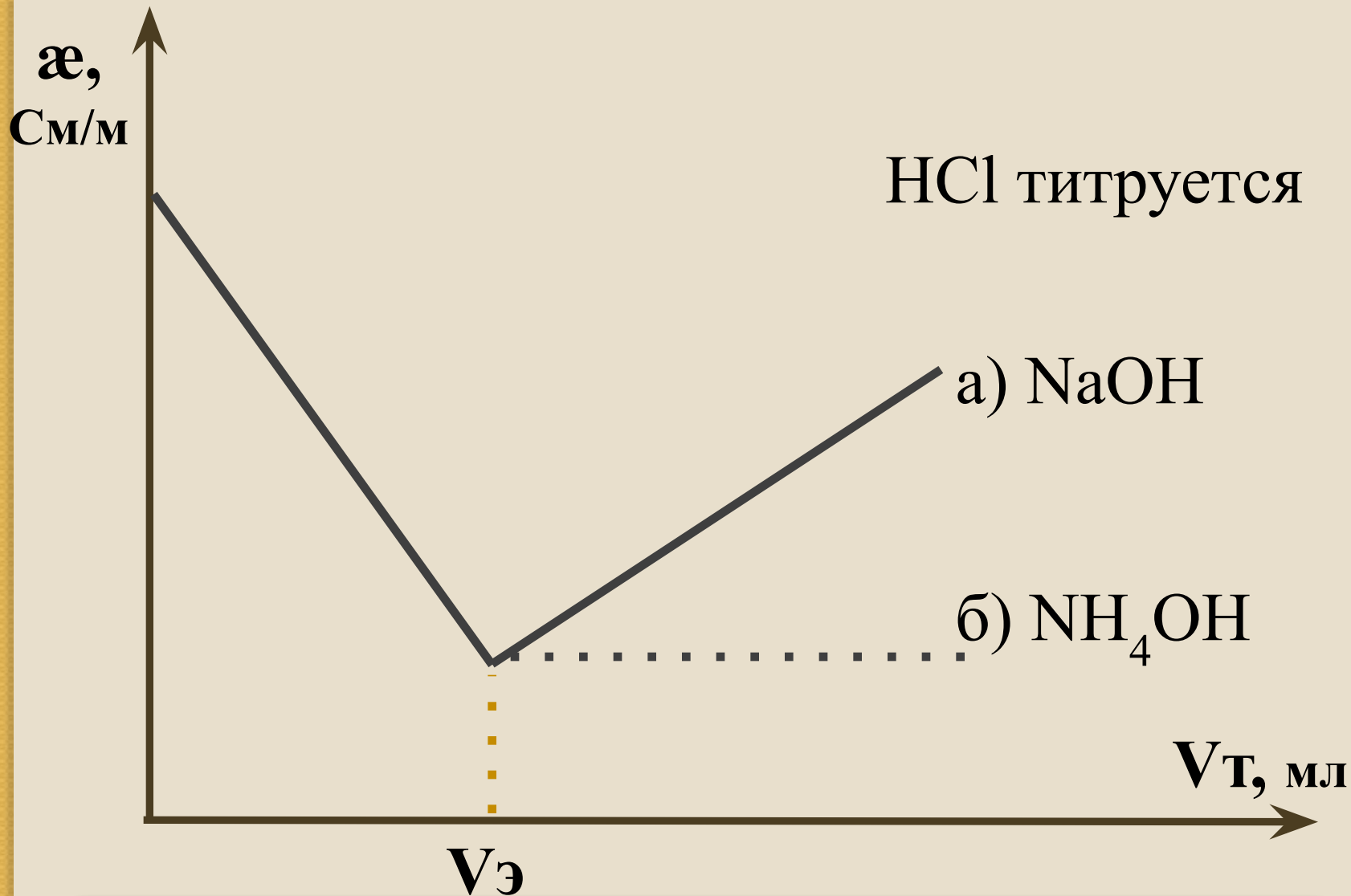
таким образом, при увеличении концентрации электролита степень диссоциации уменьшается, при уменьшении — возрастает.

Определение константы диссоциации (3.6)

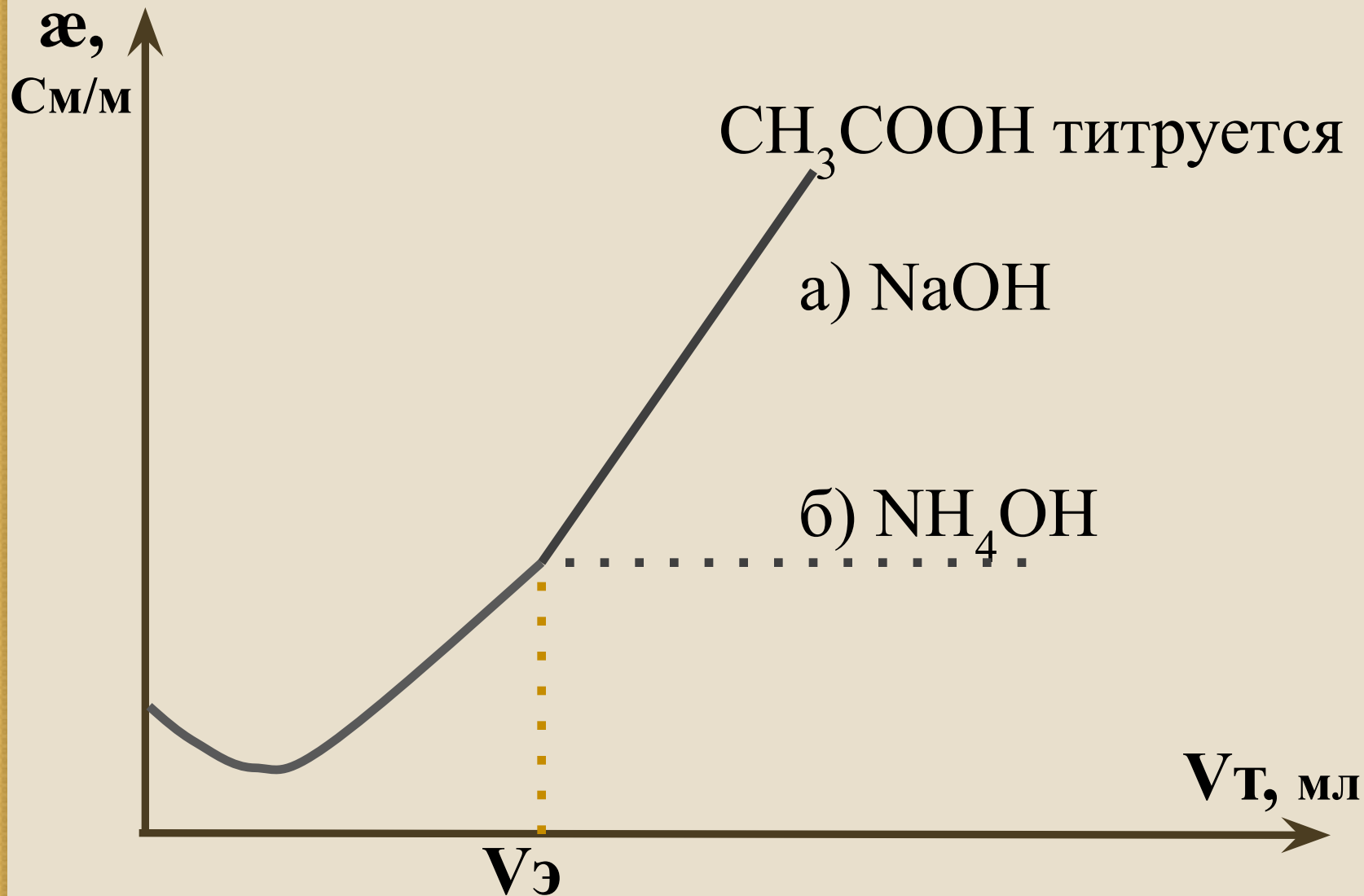
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}} \quad \left| \quad \alpha = \Lambda / \Lambda_{\infty} \right. \rightarrow \Lambda \approx \Lambda_{\infty}(K)^{1/2} (1/c)^{1/2}$$

представляет собой уравнение прямой линии, в координатах $\Lambda - (1/c)^{1/2}$. Тангенс угла наклона γ такого графика будет представлять собой произведение $\Lambda_{\infty}(K)^{1/2}$, т.е. $\operatorname{tg} \gamma = \Lambda_{\infty}(K)^{1/2}$. Тогда

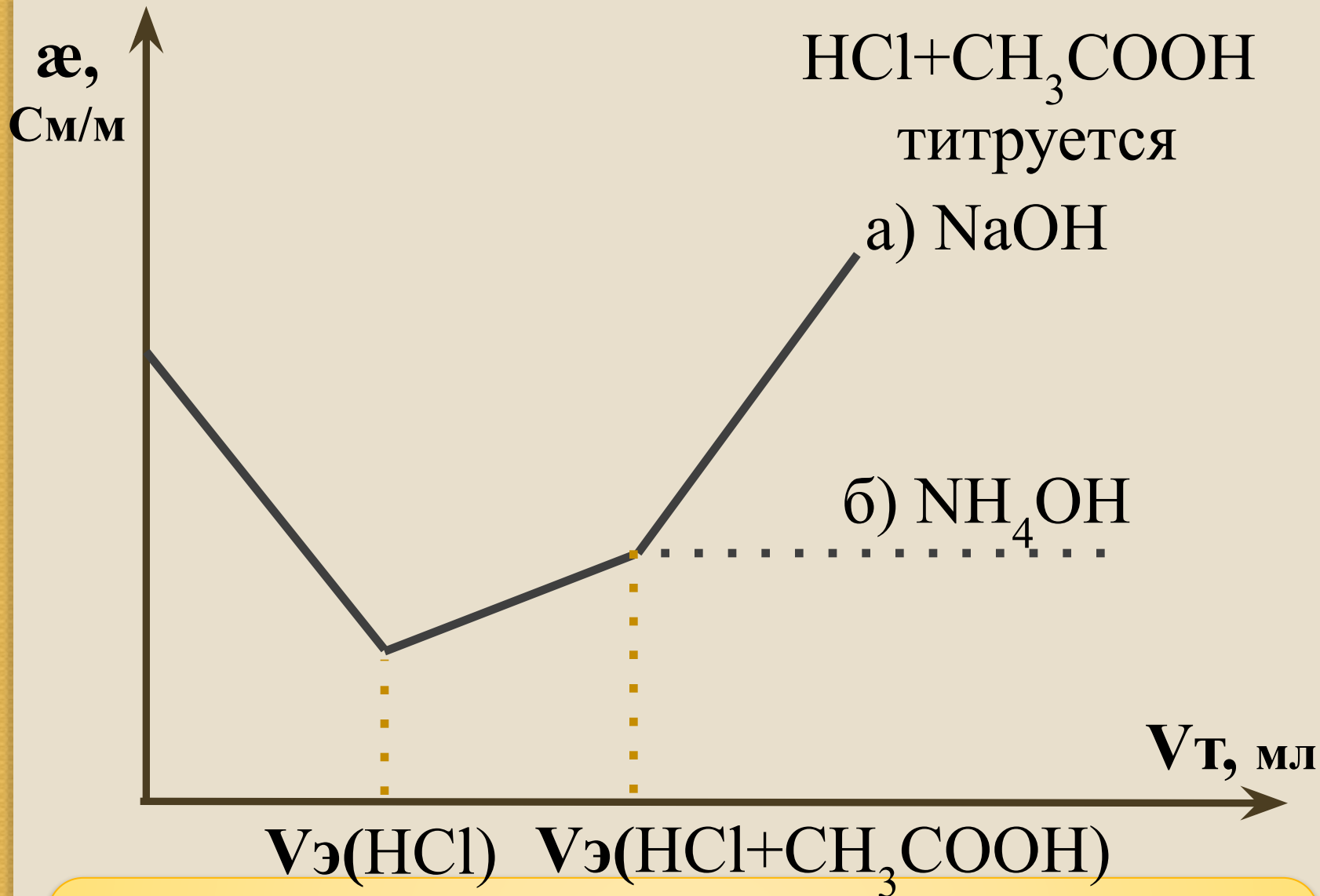
$$K = \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\Lambda_{\infty}} \right)^2$$



Кондуктометрическое титрование сильной кислоты слабым и сильным основанием(3.7)



Кондуктометрическое титрование слабой кислоты слабым и сильным основанием(3.8)



Кондуктометрическое титрование сильной кислоты слабым и сильным основанием(3.9-3.10)

***ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС, рН,
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ
ТИТРОВАНИЕ***

Цель работы

Приготовить буферный раствор с заданной величиной pH , определить его буферную емкость β и сравнить ее с буферной емкостью воды.

Провести потенциометрическое титрование водного раствора слабой кислоты водным раствором щёлочи.

На основании кривой титрования:

- определить концентрацию кислоты.

- проследить влияние концентраций кислоты c_k и её соли c_c в буферном растворе на его буферную емкость β .

- построить график зависимости буферной емкости β от c_k/c_c .

Электрoдный потенциал (4.1)

Электрoдный потенциал — разность электрических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом (чаще всего между металлом и раствором электролита).

Возникновение электродного потенциала обусловлено переносом заряженных частиц через границу раздела фаз, специфической адсорбцией ионов, а при наличии полярных молекул (в том числе молекул растворителя) — ориентационной адсорбцией их. Величина электродного потенциала в неравновесном состоянии зависит как от природы и состава контактирующих фаз, так и от кинетических закономерностей электродных реакций на границе раздела фаз.

Уравнение Нернста (4.1)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

E — электродный потенциал, E_0 — стандартный электродный потенциал, измеряется в вольтах;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль·К);

T — абсолютная температура;

F — постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл·моль⁻¹;

n — число электронов, участвующих в процессе;

a_{Ox} и a_{Red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

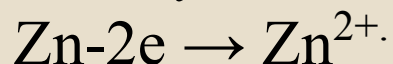
Гальванический элемент Якоби-Даниэля (4.2)

Рассмотрим гальванический элемент Якоби-Даниэля. Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой.

Схема гальванического элемента:



На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка.

На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



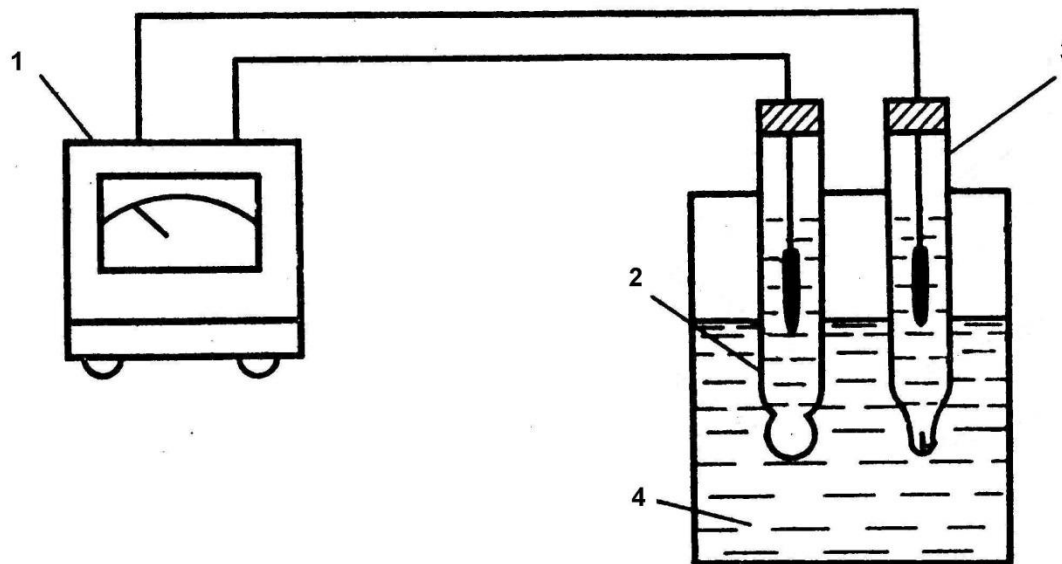
Классификация электродов(4.3)

Электроды подразделяются на обратимые и необратимые. Если изменить направление электрического тока во внешней цепи на противоположное, то на обратимом электроде протекает тот же самый процесс в обратном направлении, а на необратимом – другой процесс.

Обратимые делятся на: 1 рода, 2 рода, окислительно-восстановительные, ионообменные

По применению: **индикаторный электрод**, потенциал которого зависит от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом – **электрод сравнения**, относительно которого измеряют потенциал индикаторного электрода

электрод	уравнения Нернста	возможности
Хингидронный	$E_x = E^0 + \frac{0.058}{2} \lg[H^+]$	Окислительно-восстановительный pH=0-8.0
Стеклянный	$E = E_{сст}^0 + 2,303 \frac{RT}{F} pH$ E^0 зависит от потенциала асимметрии и константы равновесия $H^+(p-n) \leftrightarrow H^+(стекло)$	Ионообменный 1. pH=0-12.0-13.0 2. возможно присутствие Ох и Red 3. возможность измерения в коллоидных растворах
Водородный	$E = - 0,058 pH.$	неудобства применения
Серебряный	$E = E^0_{(Ag^+/Ag)} + 0,058 \lg a_{Ag^+}$	I рода
Хлорсеребр. $Ag, AgCl $ $KCl_{нас.} $	$E_{(Ag^+/Ag)} = E^0_{(Ag^+/AgCl)} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$	II рода (как электрод сравнения)



Потенциометрическое определение pH раствора. 1 – pH – метр; 2 – стеклянный электрод (рабочий электрод); 3 – хлорсеребряный электрод (электрод сравнения); 4 – исследуемый раствор (4.9).

(4.9, 4.10) Потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно промышленного насыщенного хлорсеребряного электрода E (т.е. разность между потенциалами этих электродов при отсутствии тока) связан с pH раствора уравнением

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(y \cdot c_{H^+}) = \frac{\varphi_{H^+, X, H_2X}^o - \varphi_{AgCl, Ag, Cl^-} - E}{0.0591}$$

которое после подстановки численных значений принимает вид:

$$pH = \frac{0.6990 - 0.1980 - E}{0.0591} = \frac{0.5010 - E}{0.0591}$$

В уравнении предполагается, что E измеряется в вольтах. Это уравнение позволяет на основе измерений E определить pH раствора.

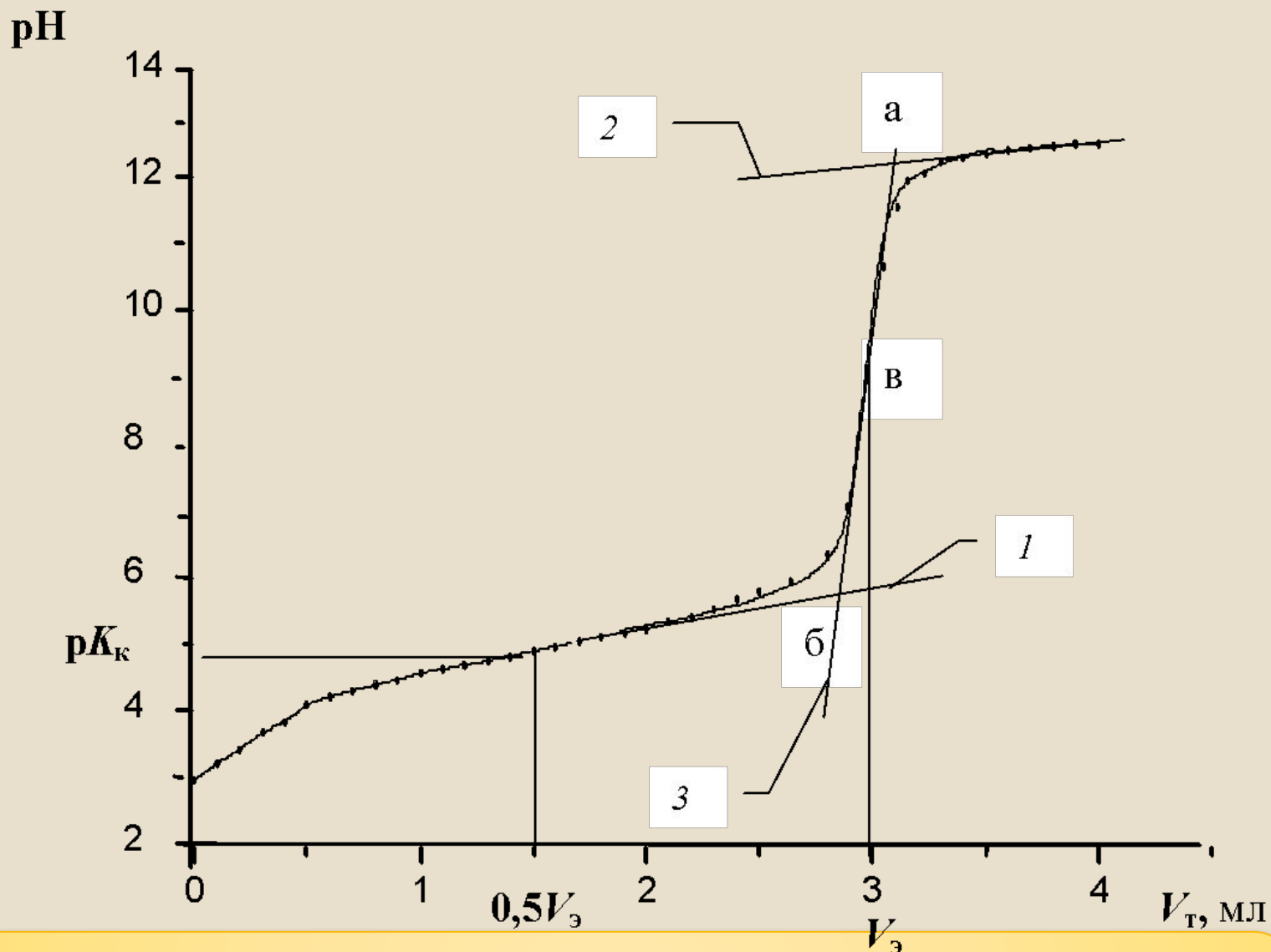
4.11 Буферной емкостью β называется количество моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 литру раствора, чтобы его pH изменился на единицу:

$$\beta = -\frac{dc_{HA}}{dpH} = \frac{dc_{BOH}}{dpH}$$

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси, значения константы диссоциации кислоты и температуры:

$$\beta = \frac{n}{V \Delta pH} = \frac{c'_T V_T}{V \Delta pH}$$

где n — количество моль эквивалентов кислоты или щёлочи, добавленных к буферному раствору; V_b — объём буферного раствора, мл; c_T — молярная концентрация эквивалента добавленного раствора кислоты или щёлочи, моль/л; V_T — объём

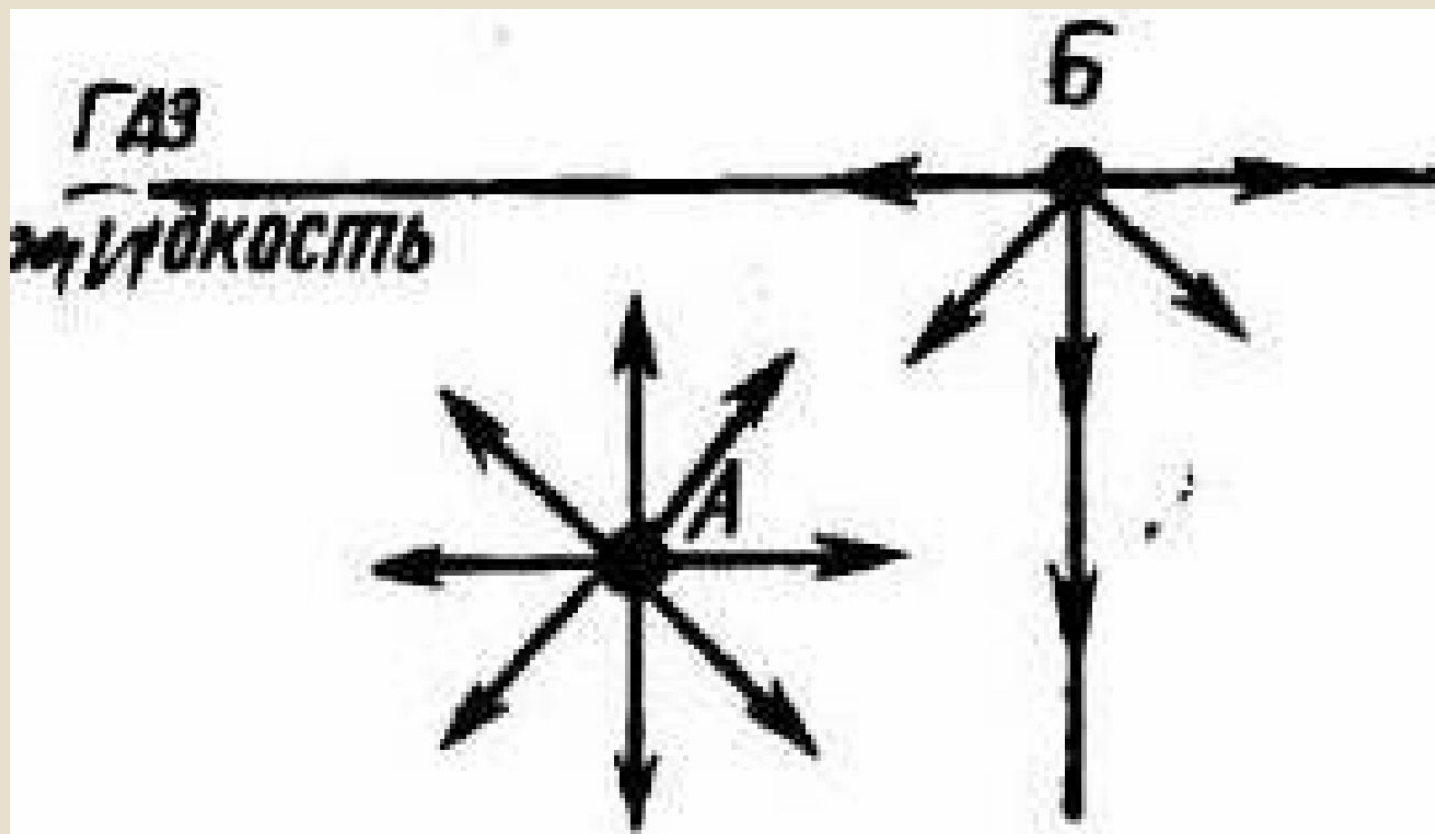


Кривая потенциометрического титрования
одноосновной кислоты.

***ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И
ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПАВ.
АДСОРБЦИЯ ПАВ НА ГРАНИЦЕ ВОДА-
ВОЗДУХ.***

Цель работы

Измерить поверхностное натяжение растворов нескольких ПАВ в гомологическом ряду; построить изотермы поверхностного натяжения и рассчитать коэффициент Траубе; перестроить изотермы поверхностного натяжения в изотермы адсорбции Ленгмюра; вычислить константы Ленгмюра и размеры молекул ПАВ.



Силы, действующие на молекулу жидкости
в объеме и на поверхности

Поверхностное натяжение

□ Энергия Гиббса, необходимая для образование единицы поверхности (1 м^2) в изобарно-изотермических условиях

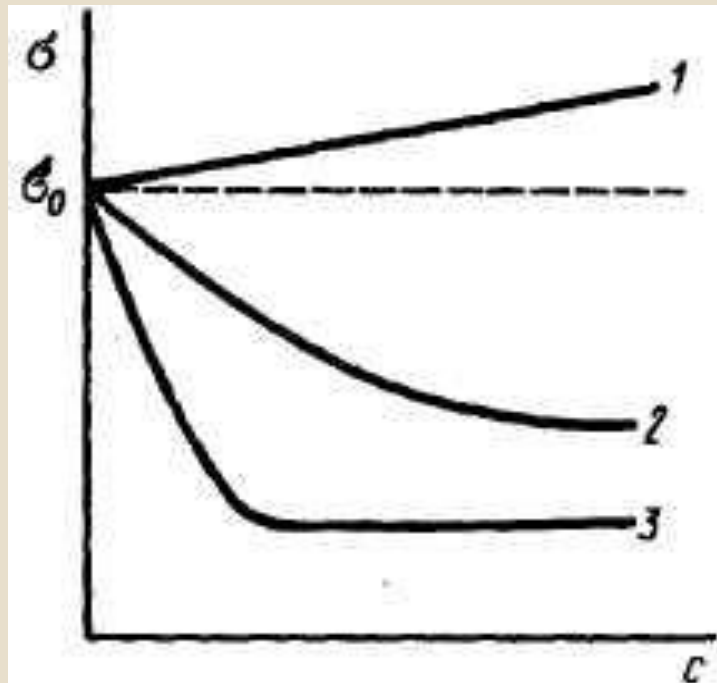
$$\sigma = \left(\frac{\partial G^s}{\partial S} \right)_{T, p, n_i}$$

□ Сила, действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости. Сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно к участку контура, на который она действует и пропорциональна длине этого участка

$$\sigma = \frac{F}{2l}$$

Поверхностное натяжение зависит от

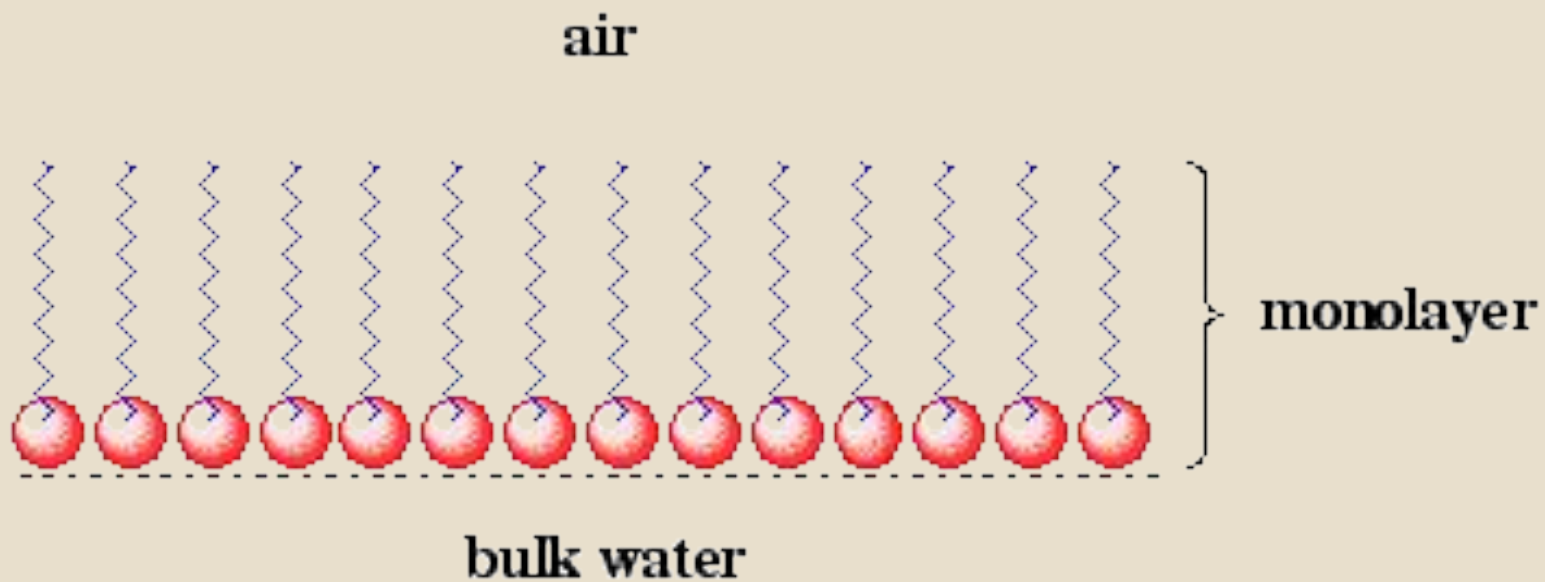
- Температуры
- Давления
- Разности полярностей двух контактирующих фаз
- Концентрации растворенных веществ (ПИВ и ПАВ)



Влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение воды.

1 — поверхностно-инактивное вещества; 2 — раствора полярного органического вещества; 3 — раствора мицеллообразующего поверхностно-активного вещества.

Монослой ПАВ



Поверхностная активность g :

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

Поверхностная активность ПАВ характеризует способностью вещества понижать поверхностное натяжение и численно равна уменьшению σ при увеличении концентрации ПАВ на единицу в области бесконечно разбавленных растворов (т.е. при $c \rightarrow 0$).

Поверхностная активность может быть вычислена по изотерме поверхностного натяжения; для чего требуется найти тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме в области предельно малых концентраций (угол наклона отсчитывается от оси абсцисс)- измерения поверхностной активности является $\text{Дж} \cdot \text{м} / \text{моль} = \text{Н} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$.

Правило Дюкло - Траубе:

Отношение поверхностных активностей g_n и g_{n+1} двух ближайших гомологов называют коэффициентом Траубе (β):

$$\beta = g_{n+1}/g_n$$

Теоретическим обоснованием правила является тот факт, что при образовании монослоя именно неполярный хвост молекулы ПАВ переходит из воды в воздух, а для перехода каждой CH_2 группы из воды в воздух требуется одна и та же свободная энергия.

Коэффициент Траубе зависит от температуры. При комнатной температуре $\beta \approx 3.33$

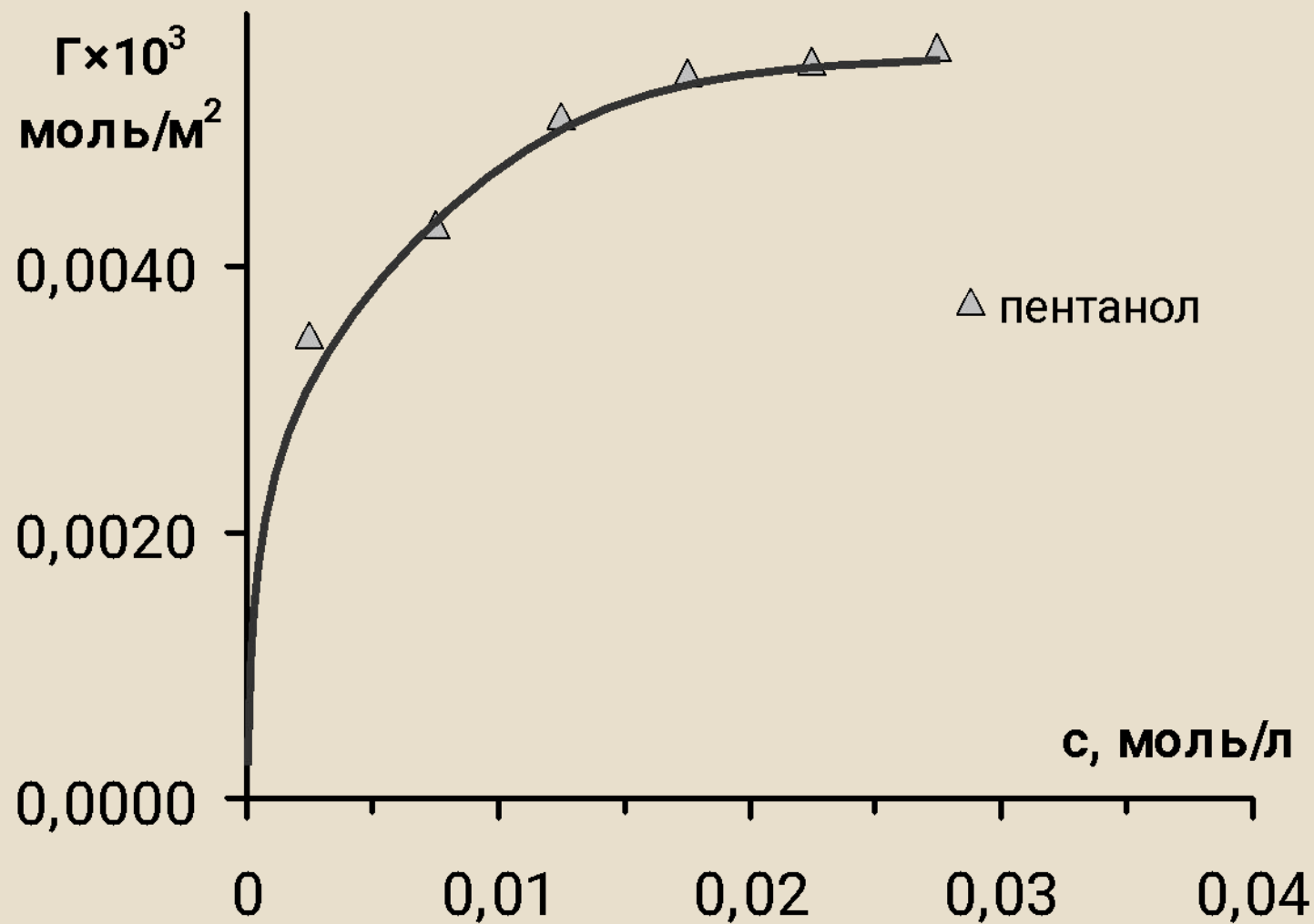
Методы определения поверхностного натяжения

Статические методы:

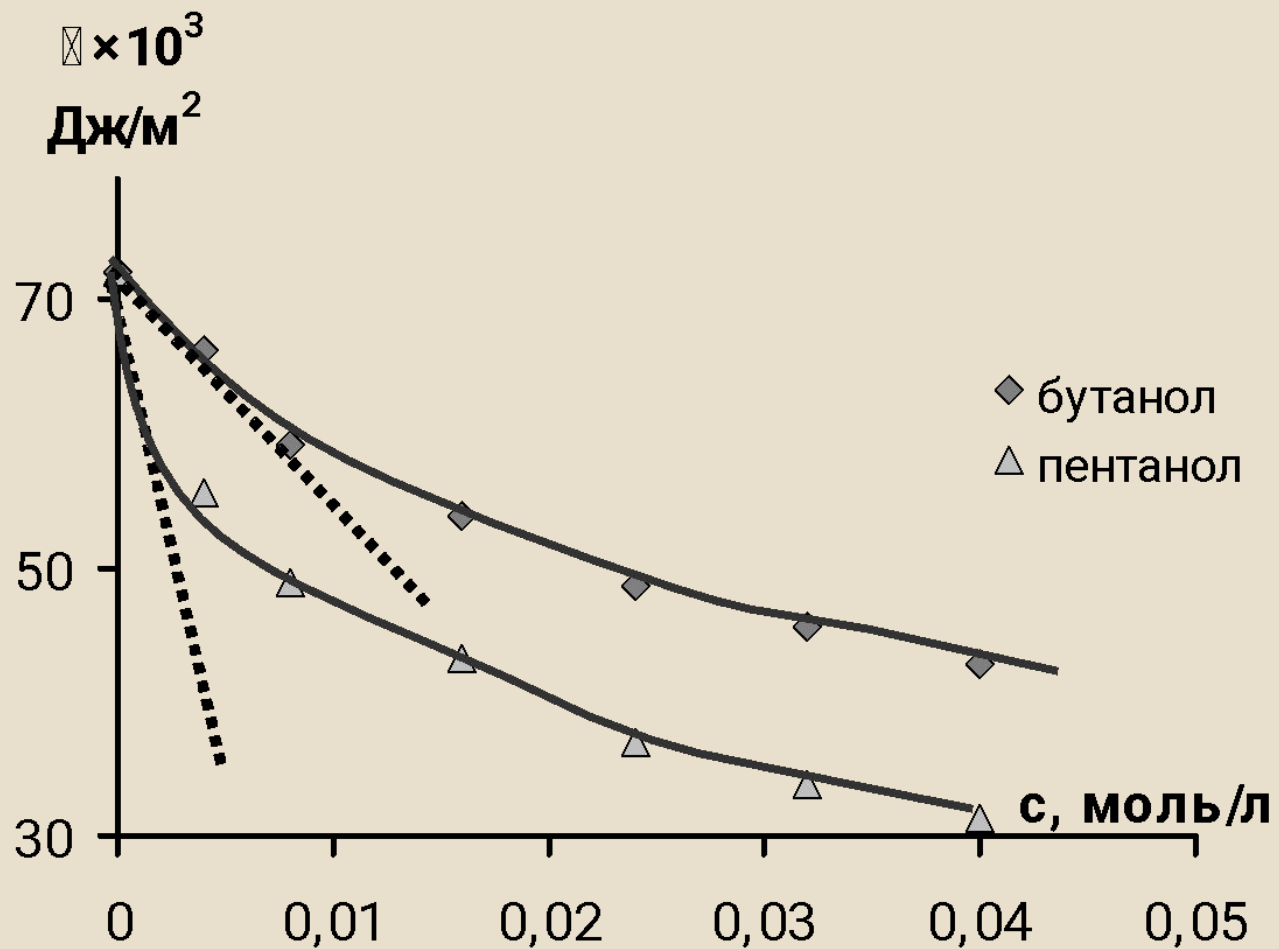
- *Метод поднятия в капилляре*
- *Метод Вильгельми*
- *Метод лежащей капли*
- *Метод определения по форме висячей капли.*
- *Метод вращающейся капли*

Динамические методы:

- ***Метод дю Нуи (метод отрыва кольца).***
- *Сталагмометрический, или метод счета капель.*
- *Метод максимального давления пузырька.*
- *Метод осциллирующей струи*
- *Метод стоячих волн*
- *Метод бегущих волн*



Изотерма адсорбции пентанола

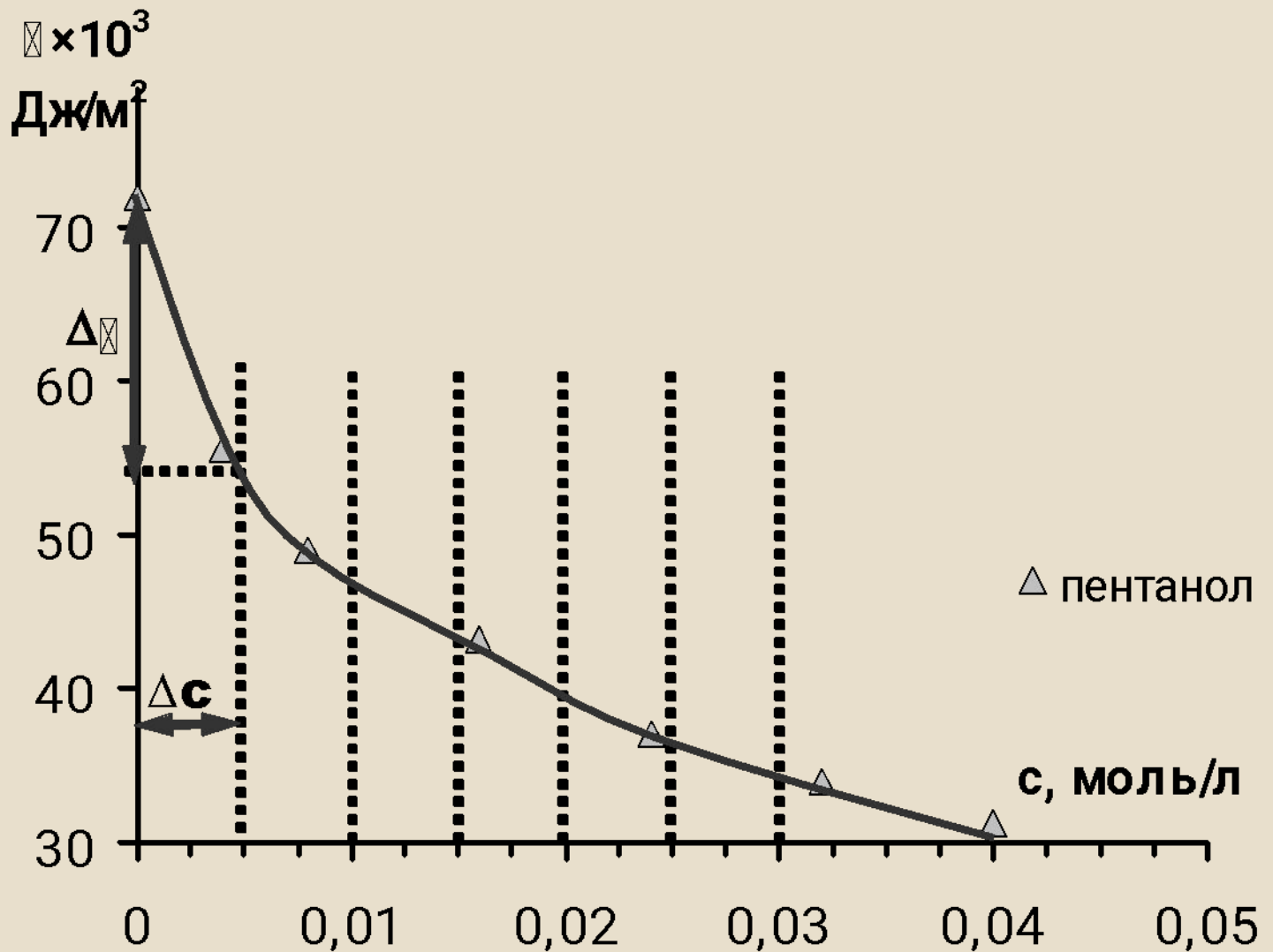


Изотермы поверхностного натяжения двух гомологов

Адсорбция

Наряду с поверхностным натяжением и поверхностной активностью границу фаз характеризуют *удельной адсорбцией* (Γ , [моль/м²]), под которой понимают изменение концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом, отнесенное к единице поверхности. Гиббс вывел уравнение, связывающее адсорбцию на поверхности и изменение поверхностного натяжения:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c}$$



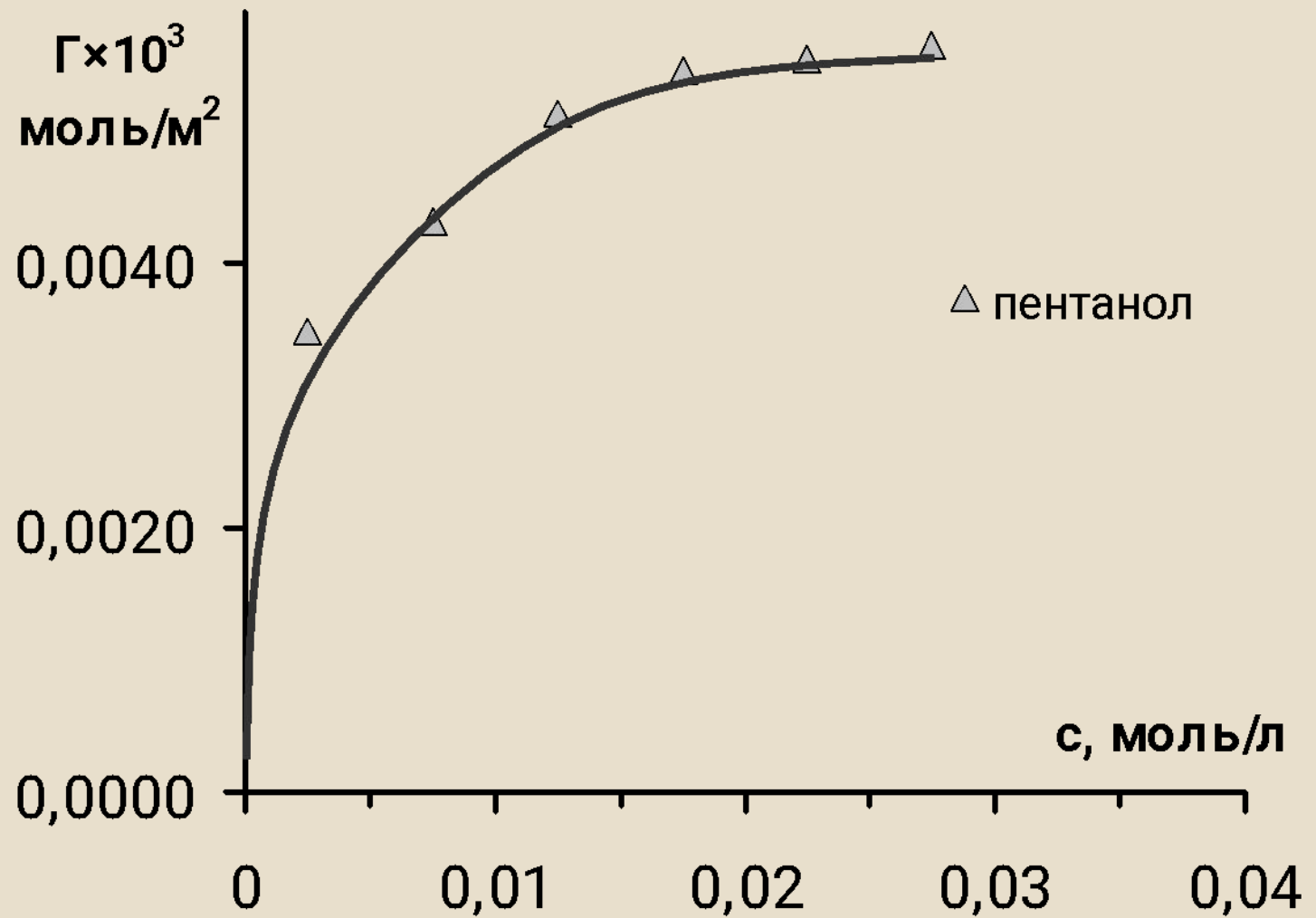
Изотерма поверхностного натяжения
пентанола для расчета адсорбции

Ленгмюр предположил, что поверхность состоит из одинаковых элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать одну молекулу, которая при адсорбции не влияет на свойства соседних участков. В результате он получил уравнение:

$$\Gamma = \Gamma_{np} \frac{K_n \cdot c}{1 + K_n \cdot c}$$

где K_n – константа адсорбции, Γ_{np} – максимальное значение удельной адсорбции, достигаемое при полном насыщении монослоя

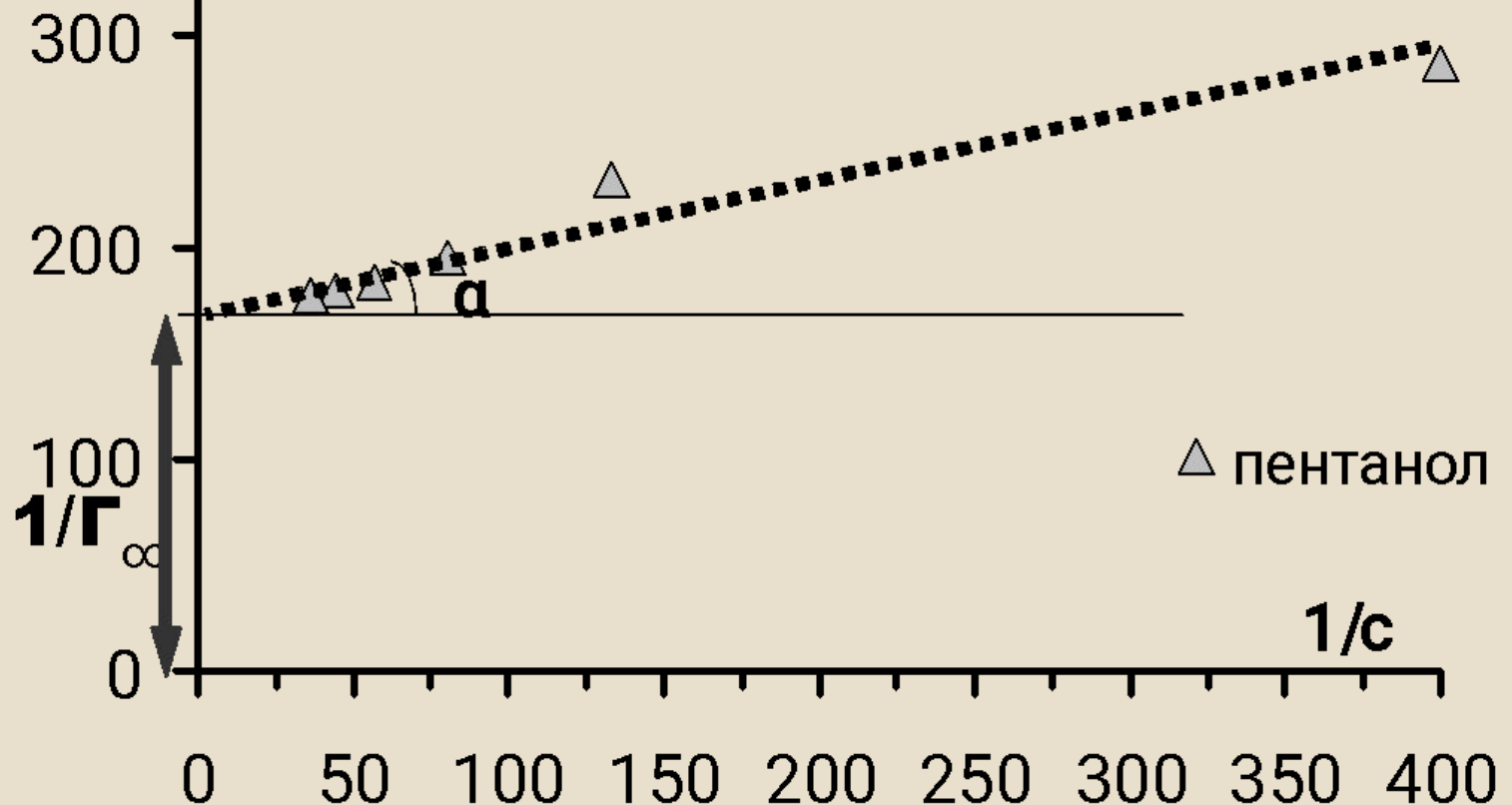
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{np}} + \frac{1}{K_n \cdot \Gamma_{np}} \cdot \frac{1}{c}$$



Изотерма адсорбции пентанола

$\Gamma \times 10^{-3}$
 $\text{м}^2/\text{моль}$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{np}} + \frac{1}{K_n \cdot \Gamma_{np}} \cdot \frac{1}{c}$$



Определение констант уравнения адсорбции Ленгмюра

Определив величину Γ_{np} , можно рассчитать площадь S_0 (м^2), приходящуюся на одну молекулу ПАВ в монослое:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{np} \cdot N_A}$$

Здесь $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – постоянная Авогадро.

Если известна молярная масса M (кг/кмоль) и плотность ρ (кг/м³) вещества ПАВ в конденсированном состоянии, то можно рассчитать и длину молекулы L (м) по формуле:

$$L = \frac{\Gamma_{np} \cdot M}{\rho}$$

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) называют вещества, понижающие поверхностное натяжение воды или других растворителей.

Молекулы ПАВ имеют *дифильную структуру*: они состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) частей. Дифильностью молекул ПАВ обусловлена их тенденция адсорбироваться на границе раздела фаз и собираться в мицеллы.

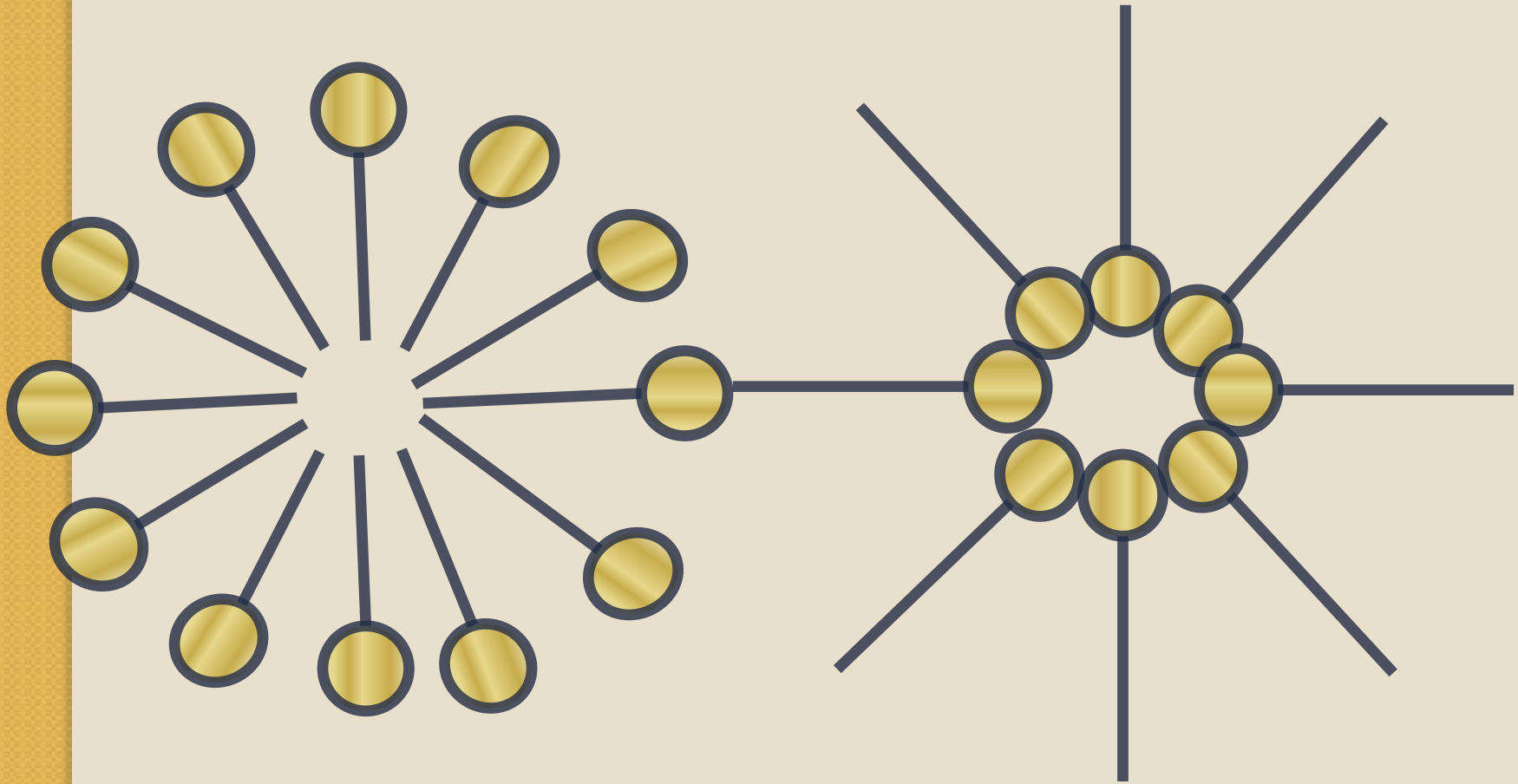


Мицеллы ПАВ

По мере увеличения концентрации ПАВ в растворе число свободных мест на границе раздела вода–воздух уменьшается и после образования насыщенного адсорбционного слоя молекулы ПАВ начинают объединяться в растворе в мицеллы.

Число молекул ПАВ в одной мицелле называют *числом агрегации*. Чем больше углеродных атомов в гидрофобном хвосте ПАВ, тем больше число агрегации

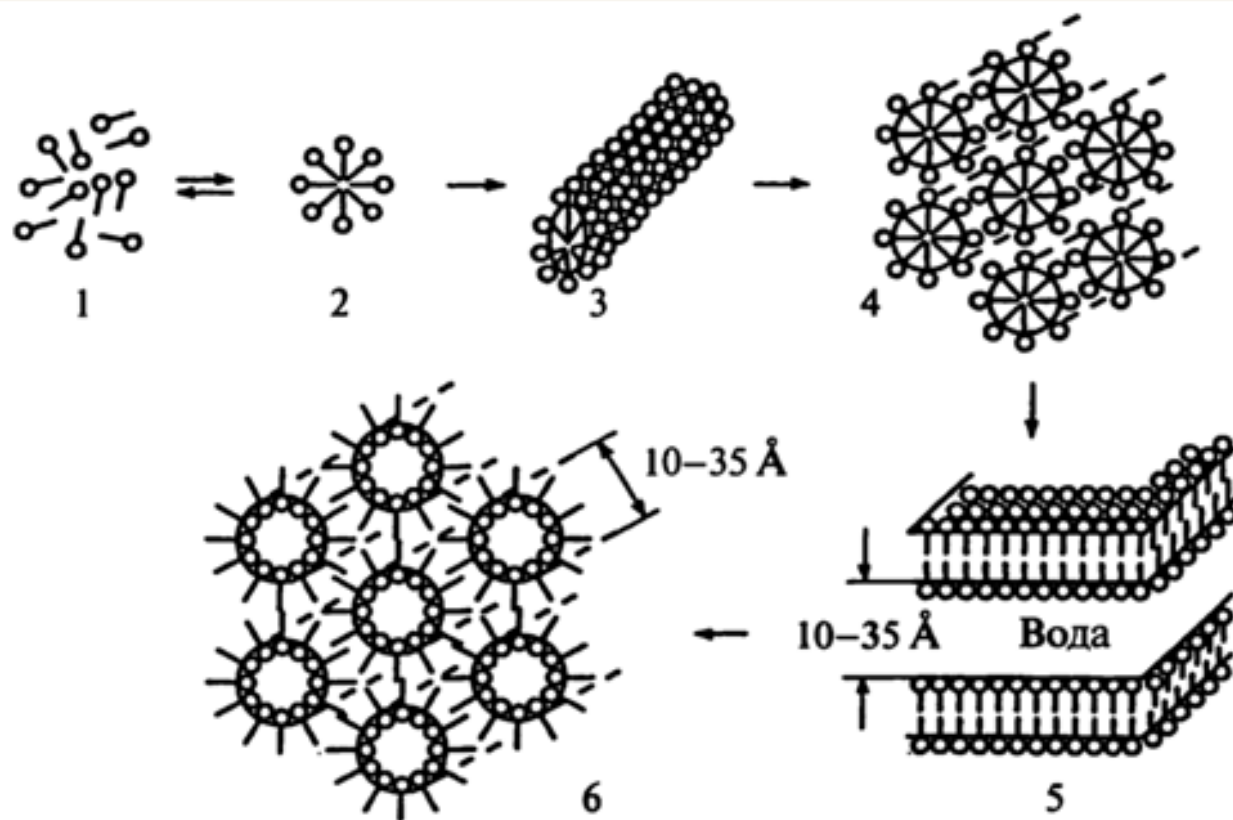
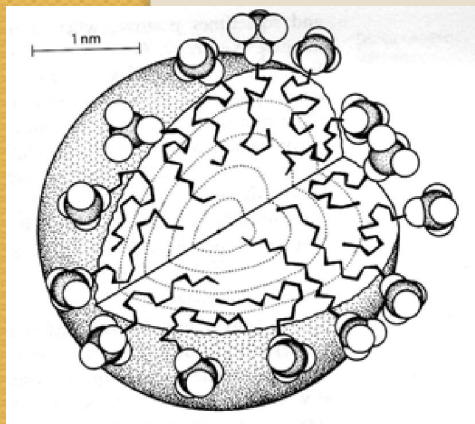
Мицеллы ПАВ



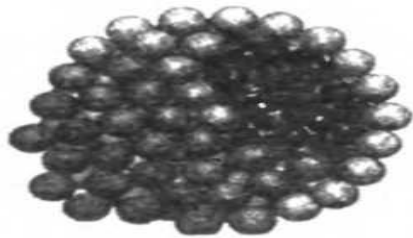
Каковы числа агрегации для этих двух мицелл?

Классификация по форме мицелл - в зависимости от концентрации

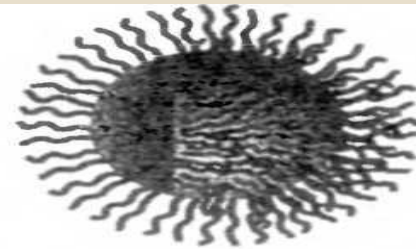
- 1. Сферические мицеллы (мицеллы Гартли)*
- 2. Цилиндрические мицеллы*
- 3. Пластинчатые мицеллы (Мицеллы Мак-Бена)*
- 4. Гелеобразные структуры и жидкие кристаллы*



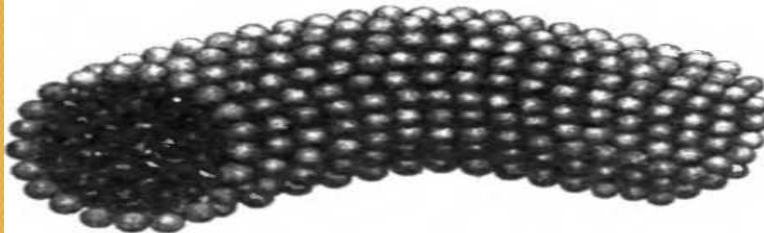
Формы мицелл



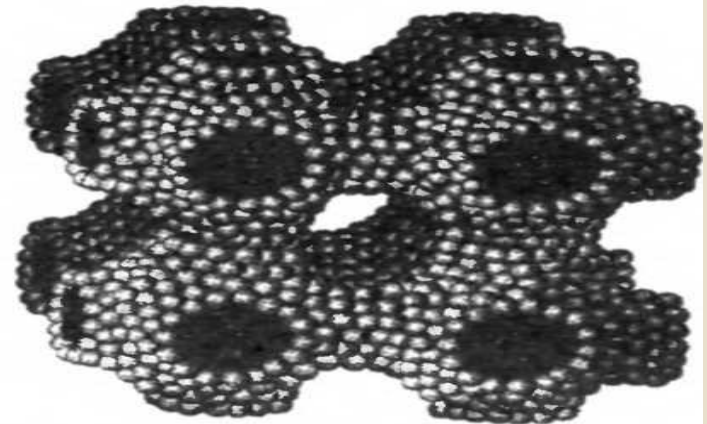
а Сферическая мицелла



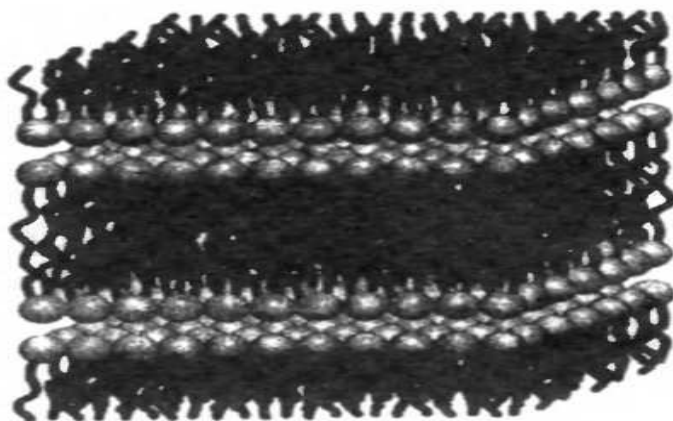
г Обращенная мицелла



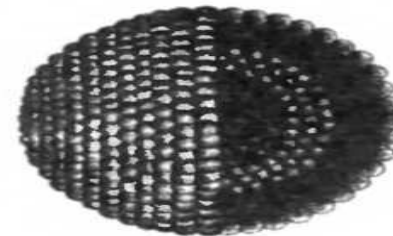
б Цилиндрическая мицелла



д Биконтинуальная структура



в Ламелярная фаза



е Везикула

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)

- концентрация ПАВ, при которой в растворе
овначинают образовываться мицеллы. Критическая
концентрация мицеллообразования является
важнейшей характеристикой ПАВ. После ККМ
концентрация молекулярно-растворенного вещества
остается неизменной, а добавляемые в раствор
«избыточные» молекулы ПАВ переходят в
мицеллярное состояние, поэтому ККМ можно
рассматривать как точку «насыщения» раствора
ПАВ. Количество вещества в мицеллярном
состоянии может во много раз превышать
количество молекулярно-растворенного вещества.

Обратное правило Траубе.

ККМ прямых мицелл в пределах одного гомологического ряда экспоненциально уменьшается по мере удлинения углеводородного хвоста (увеличения числа углеродных атомов n): $ККМ = A \exp(-Bn)$. Величина $B = \frac{\Delta G}{RT}$

определяется выигрышем свободной энергии $\Delta G \approx -3000$ Дж/моль на каждую $(-CH_2-)$ группу.

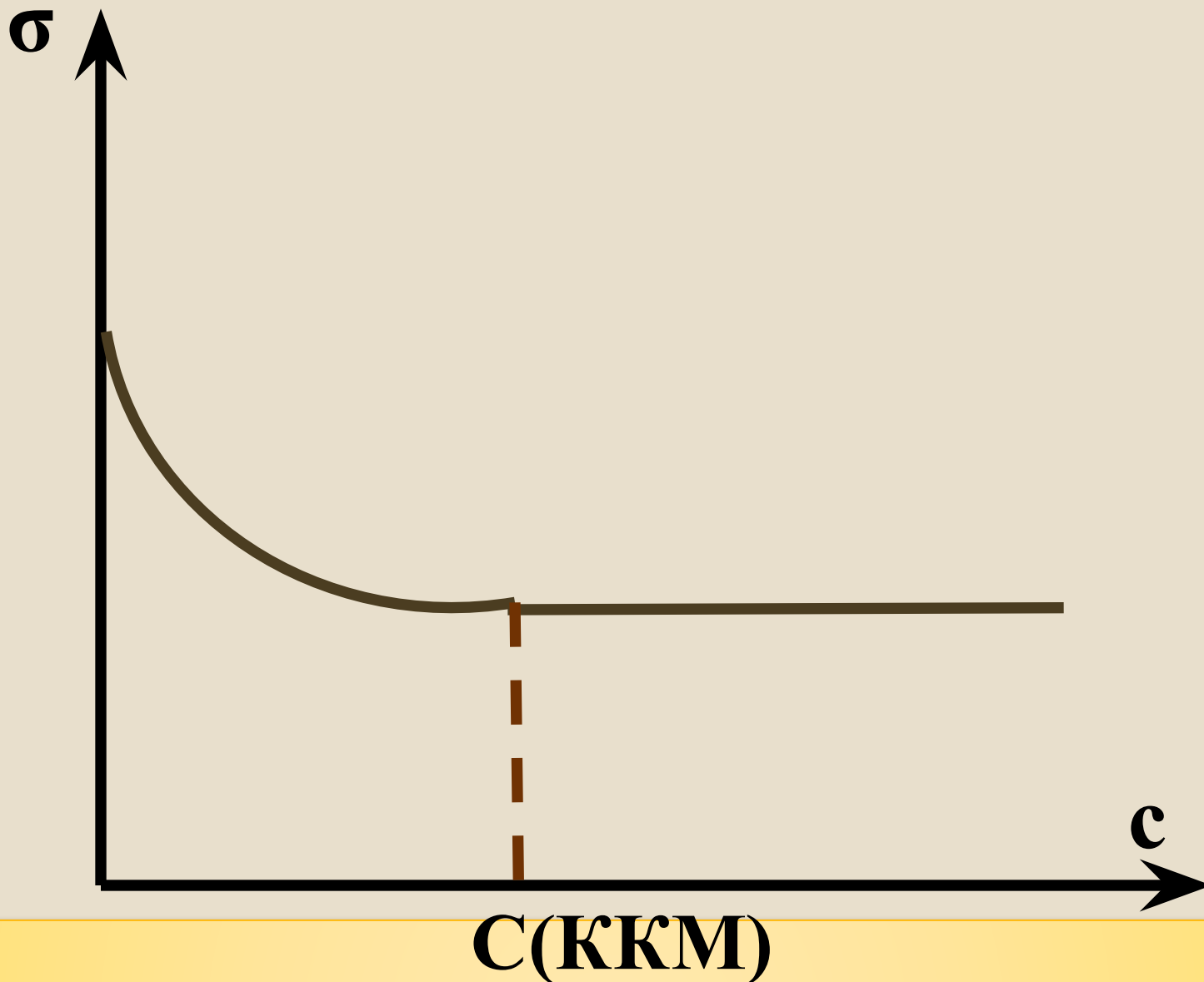
При комнатной температуре $B = \frac{3000}{8.3 \cdot 298} \approx 1,2$

Таким образом, при удлинении углеводородного хвоста ПАВ на одну $(-CH_2-)$ группу величина ККМ уменьшается примерно в 3 раза. Эта зависимость получила название *обратного правила Траубе*.

$$ККМ = \frac{A}{[\exp(1,2)]^n} \approx \frac{A}{3^n}$$

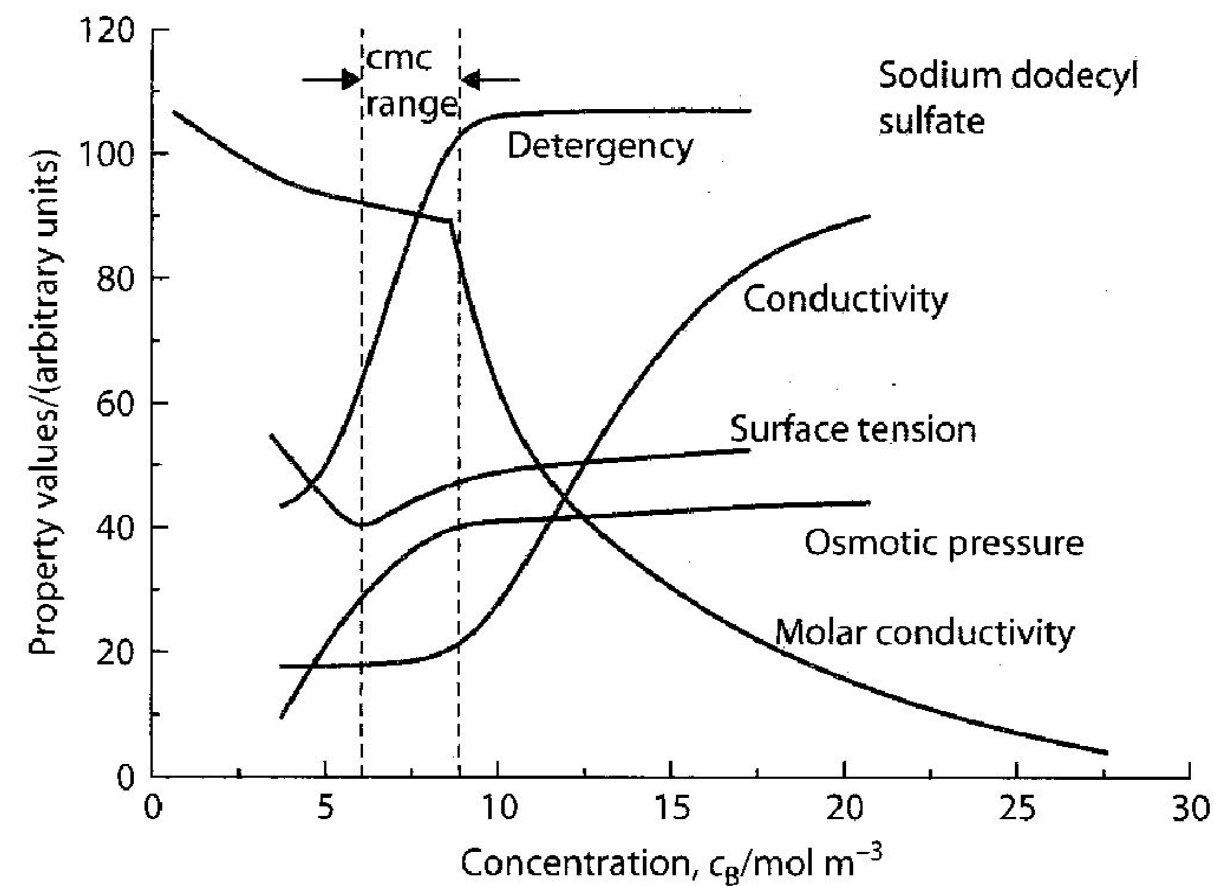
Методы определения

1. По изменению поверхностного натяжения
2. Оптической плотности
3. Молярной электропроводности
4. Моющей способности
5. Осмотическому давлению

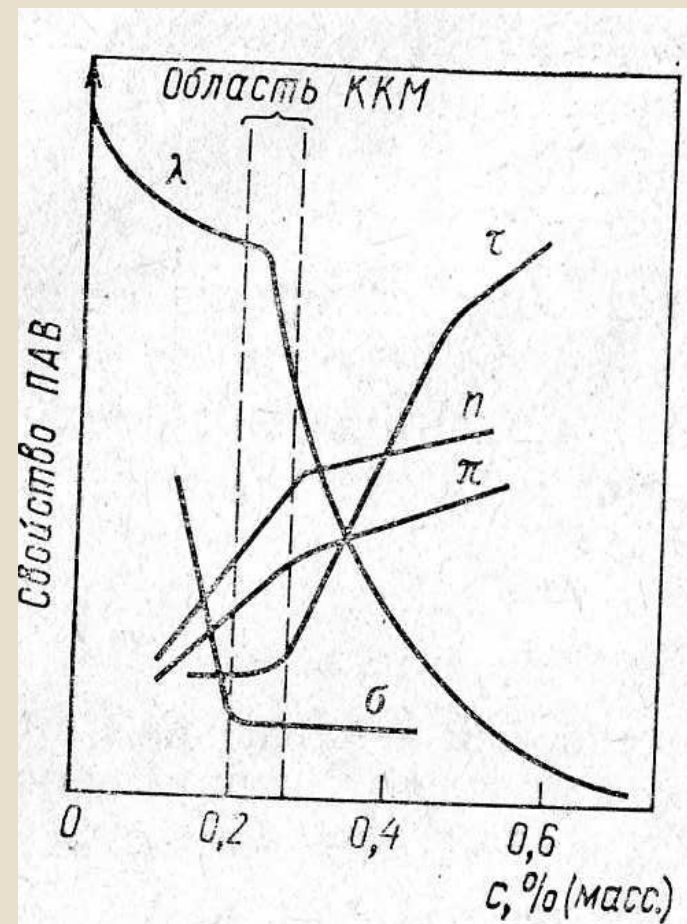


1. По изменению поверхностного
натяжения

Методы определения ККМ



a



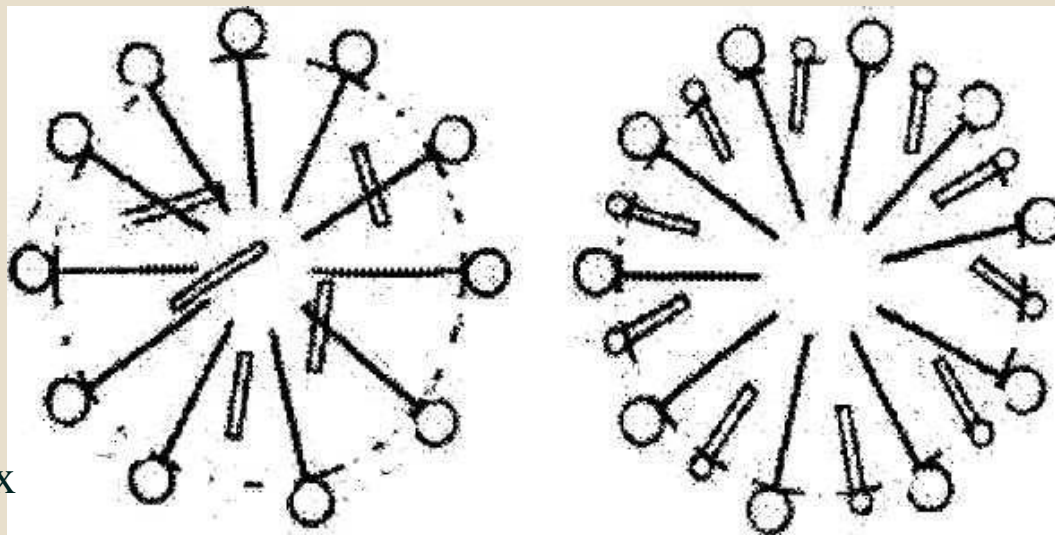
б

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Солюбилизация – внедрение мало- или практически нерастворимых в данном растворителе веществ в мицеллы, что приводит к резкому увеличению растворимости этих веществ в мицеллярных растворах.

$$S = \frac{n_s}{n_{\text{ПАВ}}}$$

где n_s – число молей солюбилизата в системе, $n_{\text{ПАВ}}$ – число молей ПАВ, образующих данную мицеллярную систему



а)

б)

- а) внутрь мицеллы – типично гидрофобный солюбилизат
б) в поверхностный слой – имеющий полярные группы

***ОБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА ДЭС. ЗОЛИ.
КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ.***

Механизмы образования ДЭС

1) Поверхностная ионизация – механизм, при котором ДЭС образуется в результате перехода электронов или ионов из одной фазы в другую.

2) Образование ДЭС в результате адсорбции. ДЭС может образовываться при избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, не входящих в состав вещества дисперсной фазы.

3) В случае, когда сопряженные фазы не способны обмениваться зарядами, образование ДЭС происходит за счет ориентирования полярных молекул внутри фаз, обеспечивающего минимальное значение поверхностного натяжения на границе раздела фаз. По этому механизму также может происходить образование ДЭС в результате адсорбции недиссоциированных полярных молекул, находящихся в растворе. ДЭС могут образовывать и неполярные молекулы или атомы, которые могут поляризоваться в поверхностном слое. В этом случае положительно заряжается та фаза, которая имеет большую диэлектрическую проницаемость.

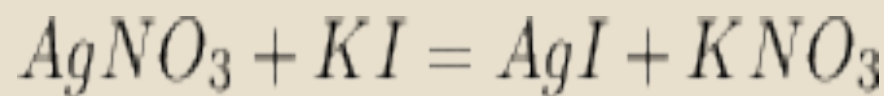
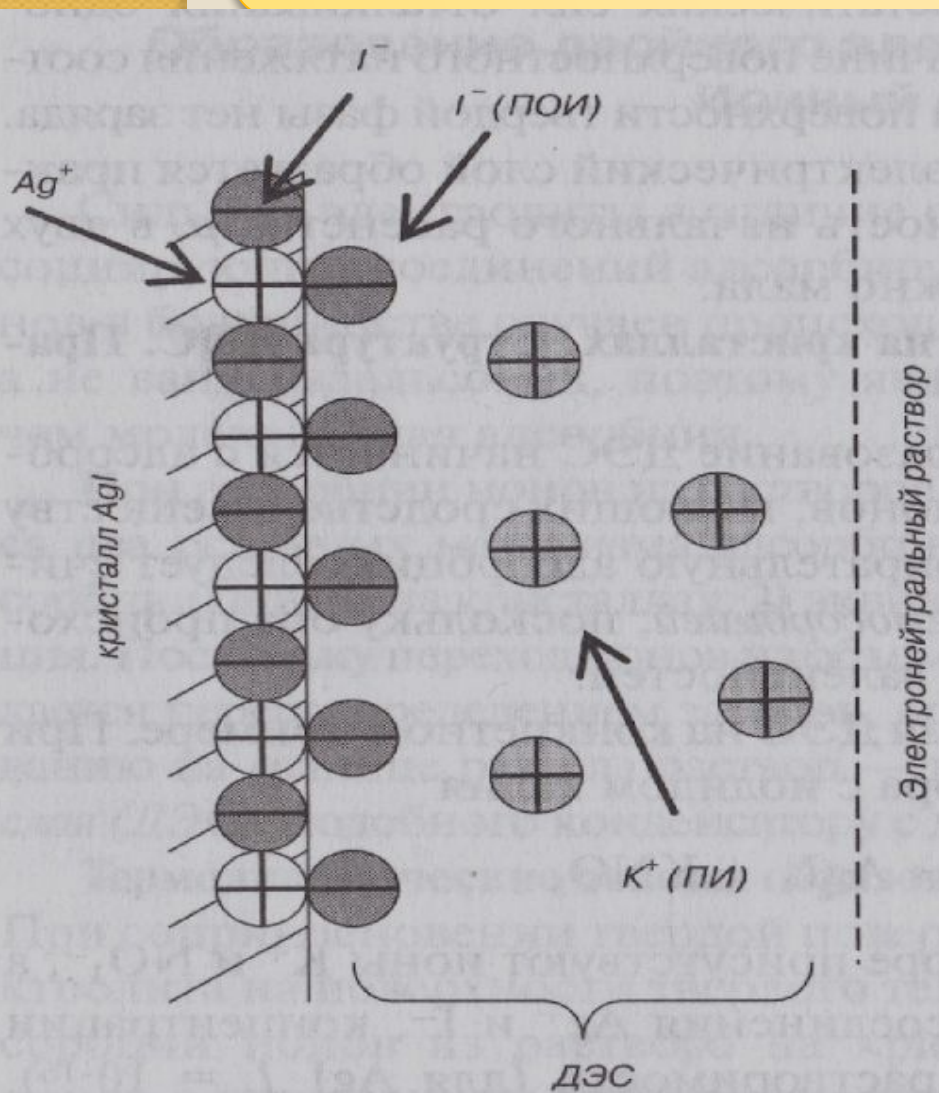
Механизм образования двойного электрического слоя зависит от соотношения химических потенциалов иона в жидкости и твердой фазе (один из термодинамических параметров системы, а именно энергия добавления одной частицы в систему без совершения работы)

$\mu_i^{\text{ж}} > \mu_i^{\text{т}}$ – адсорбция i -ого иона

$\mu_i^{\text{ж}} < \mu_i^{\text{т}}$ – диссоциация i -ого иона

Образование ДЭС начинается с адсорбции на кристаллах определенных ионов, имеющих сродство к веществу твердой фазы. Таким образом избирательную адсорбцию следует считать химическим процессом, т.е. хемосорбцией, поскольку она происходит под действием сил остаточных валентностей.

Образование двойного электрического слоя на примере иодида серебра

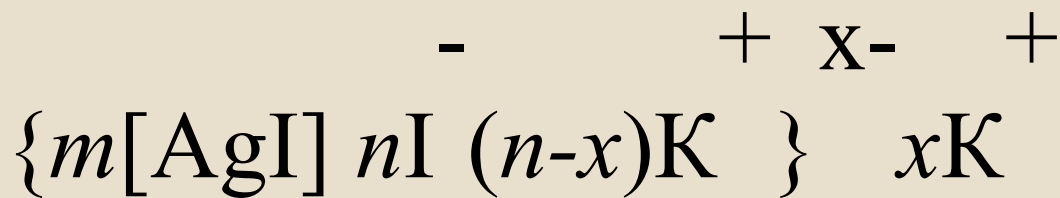
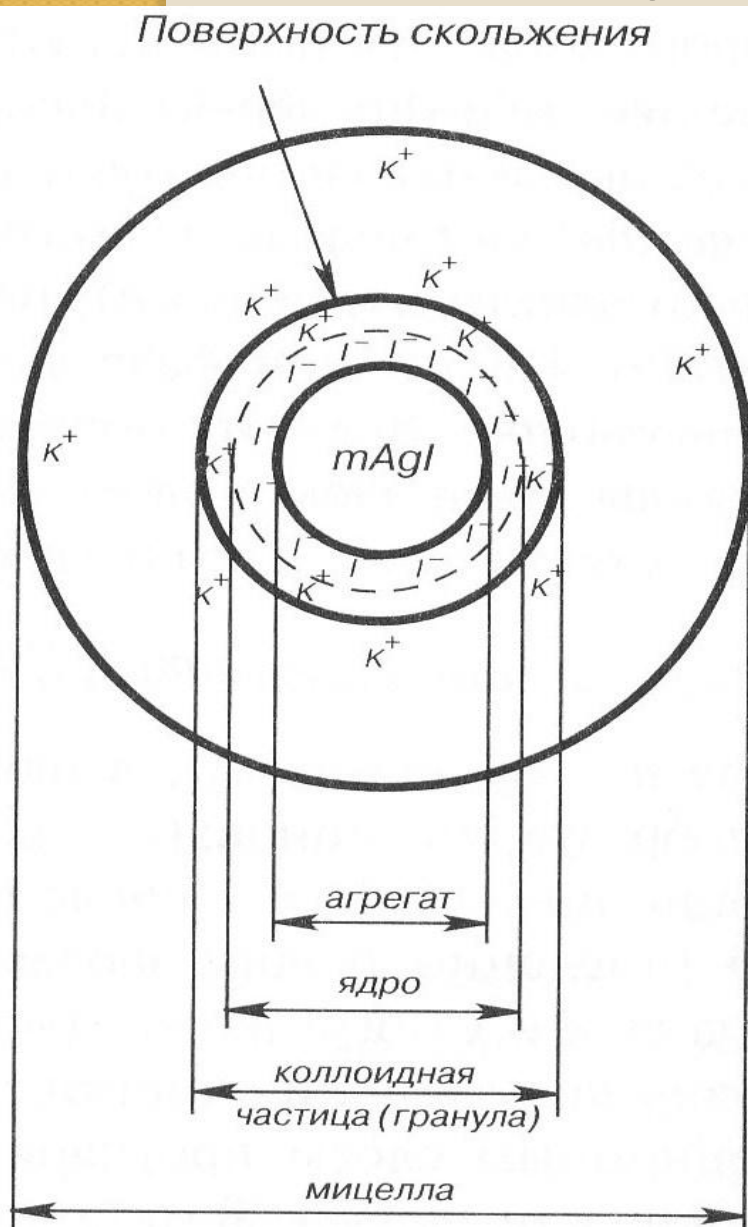
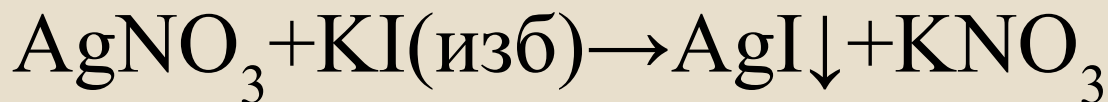


Адсорбция ионов на поверхности кристаллического твердого тела подчиняется **правилу Панета-Фаянса**

Золь

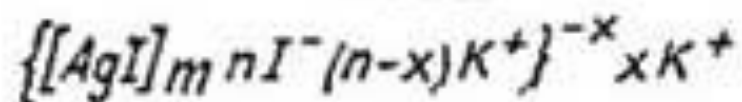
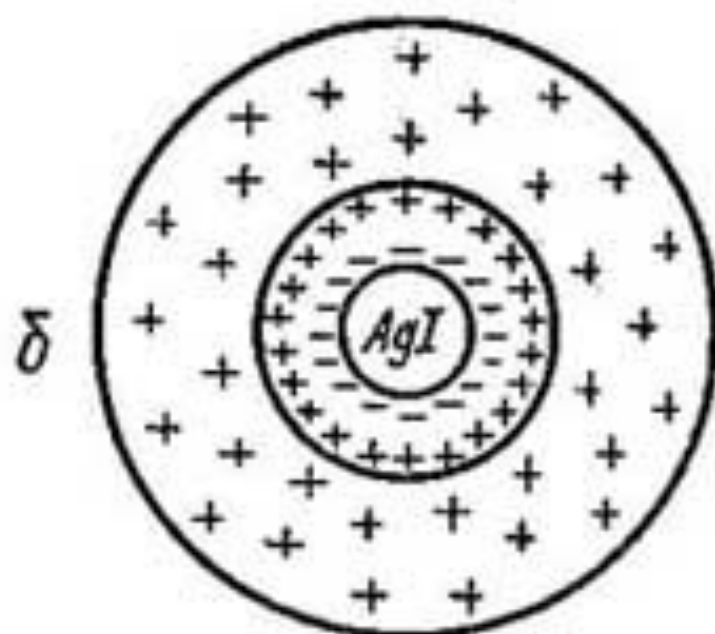
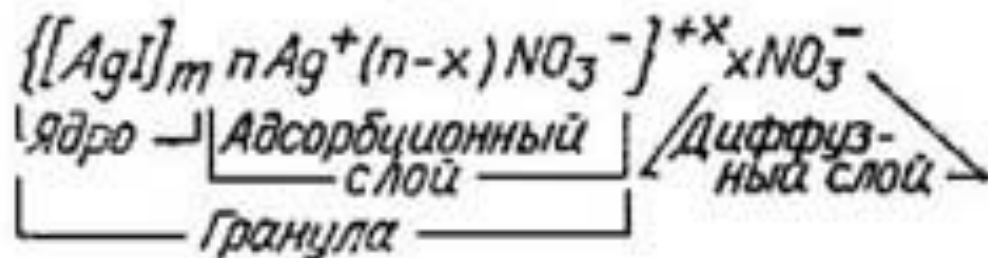
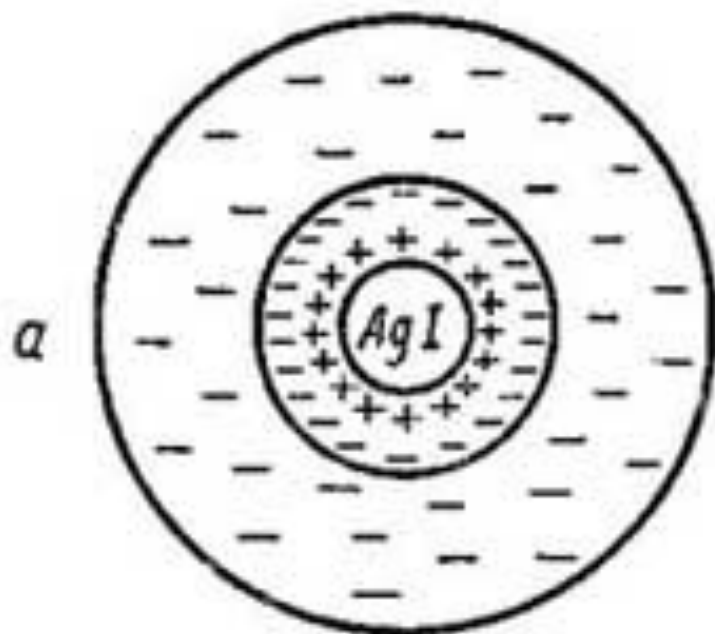
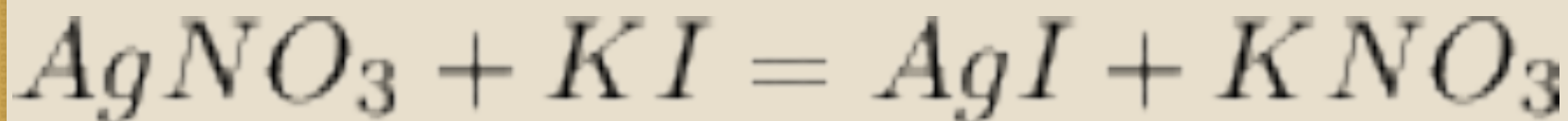
- высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор) с жидкой (лиоэль) или газообразной (аэрозоль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде капелек жидкости, пузырьков газа или мелких твердых частиц, размер которых лежит в пределе от 1 до 100 нм (10^{-9} - 10^{-7} м)

Мицеллы золь на примере йодида серебра



Согласно правилу Фаянса на агрегате адсорбируются те ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку (образовывать нерастворимое соединение) и имеются в избытке в данном растворе.

Мицеллы иодида серебра



Потенциалы ДЭС

ДЭС в целом электронейтрален, поскольку сумма зарядов противоположных ионов равна заряду твердой поверхности.

- ***ϕ -потенциал или поверхностный потенциал*** – потенциал, образуемый ионами внутренней обкладки. По знаку совпадает со знаком заряда ПОИ и образуется этими ионами.
- ***ζ -потенциал или потенциал границы скольжения***

ζ -потенциал - электрический потенциал в ДЭС на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле и окружающей жидкостью, - поверхностью скольжения. ***ϕ -потенциал/ ζ -потенциал численно равен работе по переносу единичного положительного заряда из бесконечно удаленной точки объема на поверхность твердой фазы, т.е. это потенциал твердой поверхности/на поверхность скольжения.***

Нет прямых методов измерения ϕ
 ζ совпадает по знаку с ϕ , но меньше по значению. Можно измерить.

ζ -потенциал зависит от температуры, природы дисперсной фазы и дисперсионной среды и концентрации раствора.



Методы приготовления зольей

Диспергирование

Физическое
(механическое
дробление)

Химическое
(пептизация)

Конденсация

Физическая

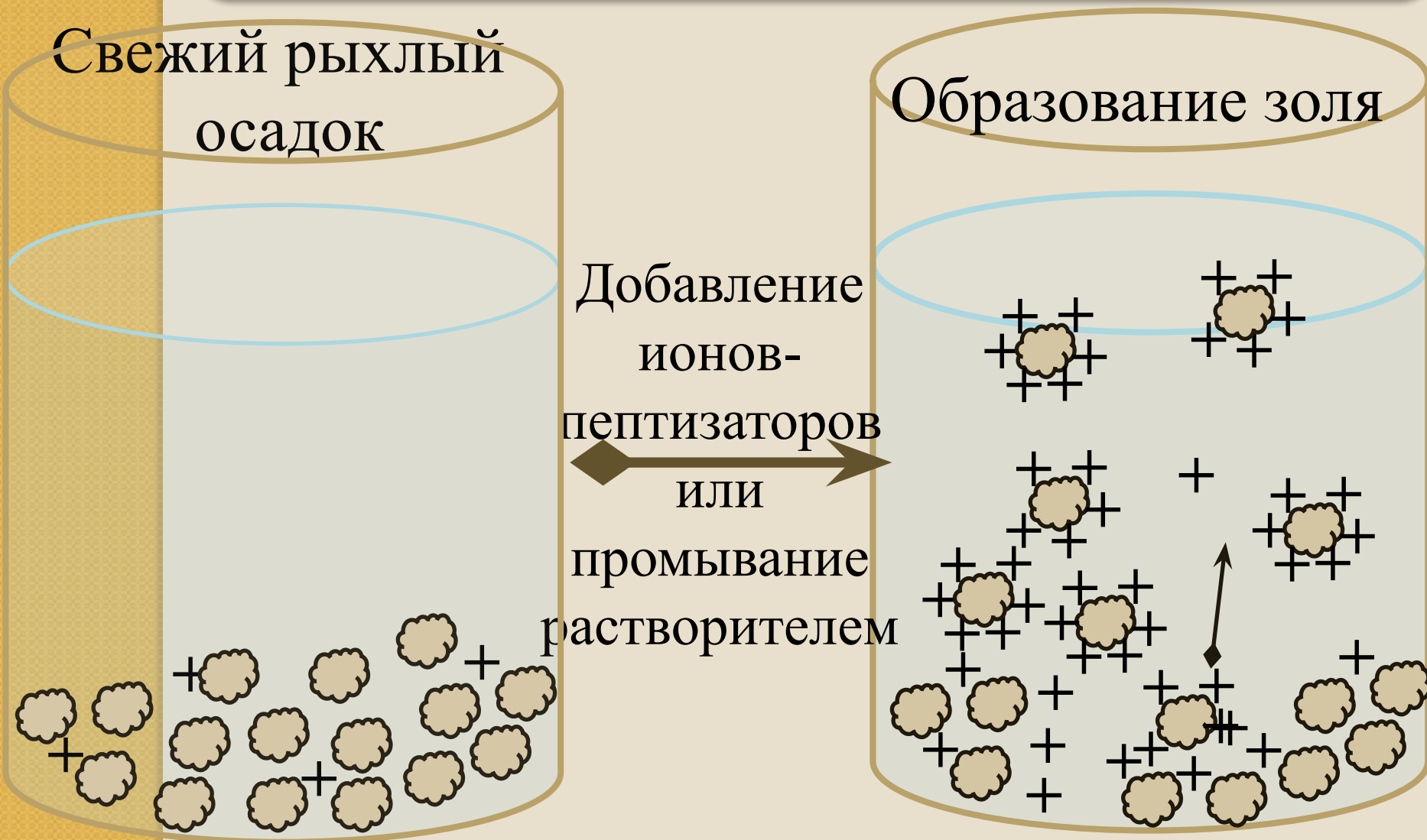
Химическая

Пептизация

Свежий рыхлый
осадок

Добавление
ионов-
пептизаторов
или
промывание
растворителем

Образование золя



Агрегативная устойчивость зольей

Агрегативная устойчивость дисперсной системы - противодействие слипанию и осаждению

Нарушение устойчивости

Коагуляция
(слипание частиц)
Коалесценция
(капелек)

Седиментация
(оседание частиц)

По отношению к агрегативной
устойчивости дисперсные системы
делятся на

Лиофильные
коллоиды

Диспергируются
самопроизвольно
Растворы ВМС,
мицеллярные
растворы

Лиофобные
коллоиды

Неустойчивы, для
образования
затрачивается работа
Большинство зелей,
суспензии, эмульсии

Факторы устойчивости дисперсных систем

```
graph TD; A[Факторы устойчивости дисперсных систем] --> B[Термодинамические]; A --> C[Кинетические];
```

Термодинамические
Способствуют
снижению
поверхностного
натяжения

Кинетические
Снижают скорость
коагуляции

Термодинамические

1. Электростатический – создание электростатических сил отталкивания (φ , ζ)
2. Адсорбционно-сольватный
3. Энтропийный (при наличии броуновского движения) способствует равномерному распределению частиц в системе.

Кинетические

1. Структурно-механический(и ДЭС, и адсорбционно-сольватные слои, и адсорбированные ПАВ)
2. Гидродинамический - изменение вязкости, плотности д. фазы и среды

Электролиты

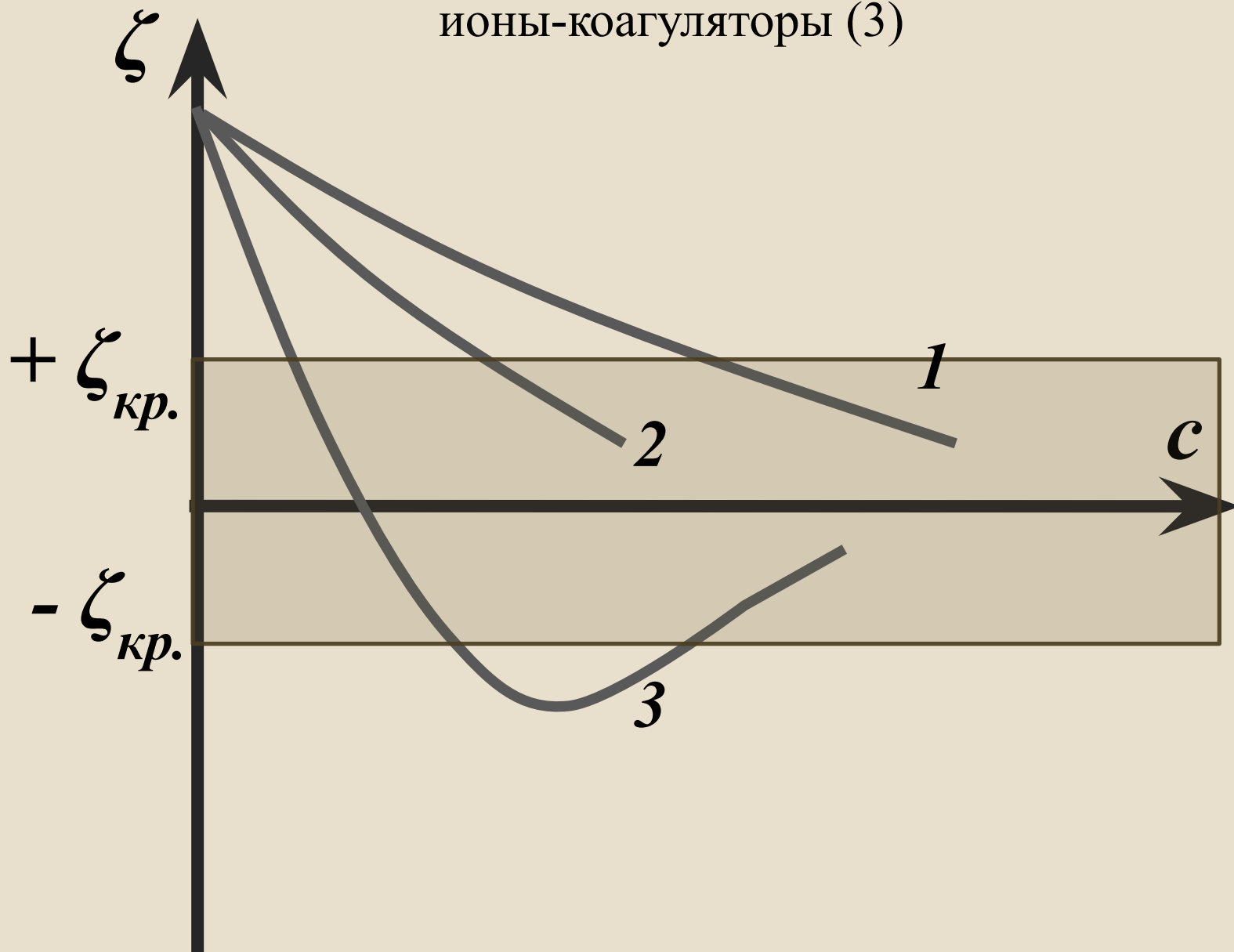
Индифферентные

Неиндифферентные

Индифферентные – взаимодействуют с поверхностью только за счет электростатического притяжения, влияют только на ζ -потенциал

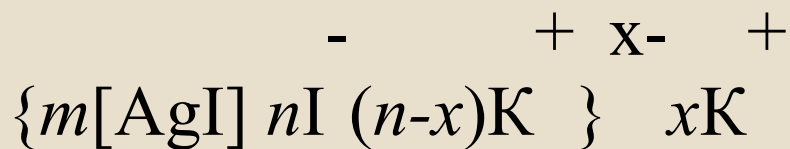
Неиндифферентные - специфически адсорбируются на поверхности, т.е. за счет химических связей (в их состав входят ПОИ), влияют и на ζ , и на ϕ -потенциал

Зависимость ζ -потенциала от концентрации индифферентных электролитов, содержащих одно-(1), двух (2) и трехзарядные ионы-коагуляторы (3)



Коагуляция

Добавление электролитов с *противоионами* (ионами, заряд которых противоположен заряду коллоидной частицы), уменьшает отталкивание между коллоидными частицами и приводит к их коагуляции, то есть к слипанию частиц золя.

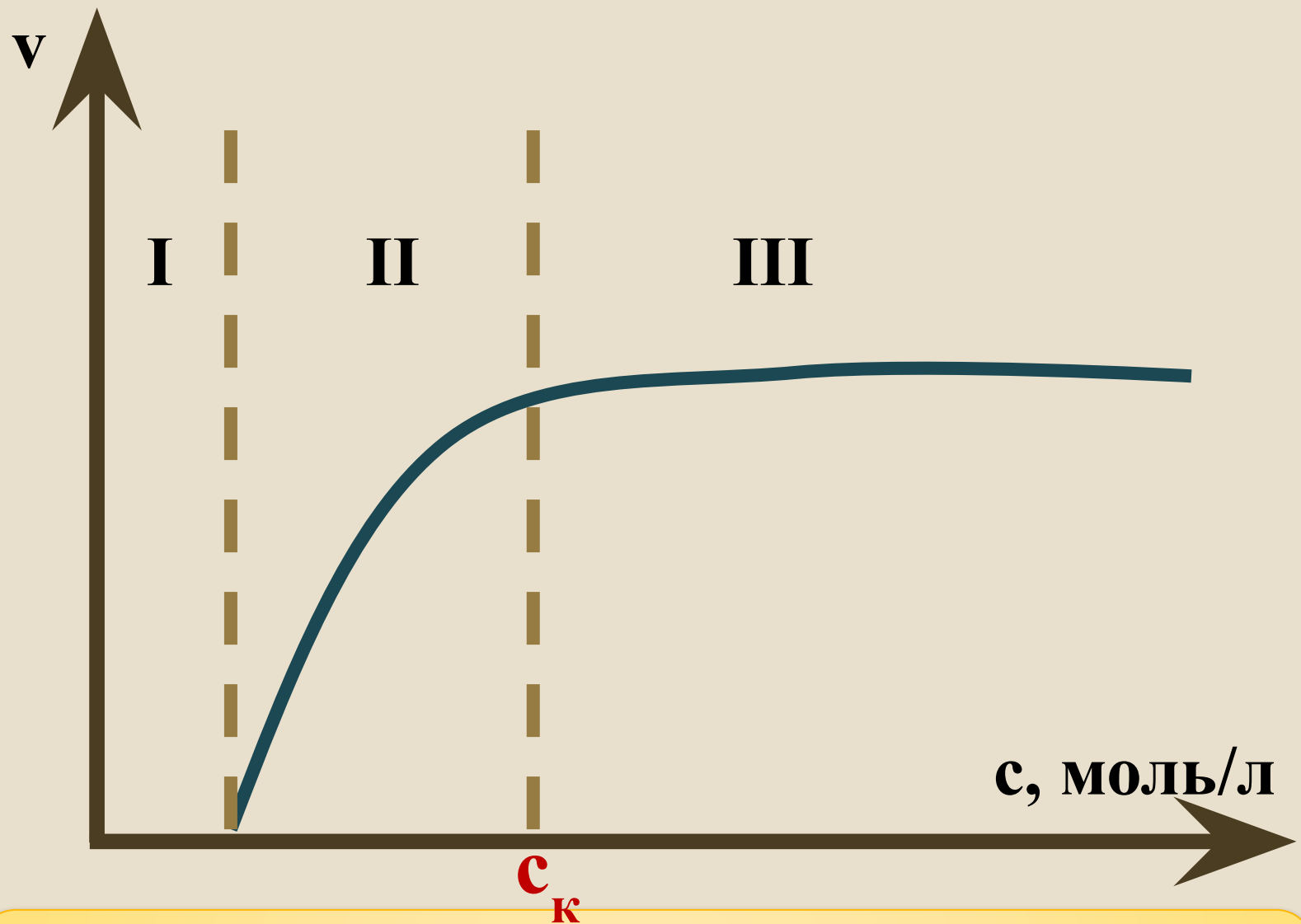


Заряд коллоидной частицы «x-», следовательно противоионами будут катионы (например K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$)

Порог коагуляции

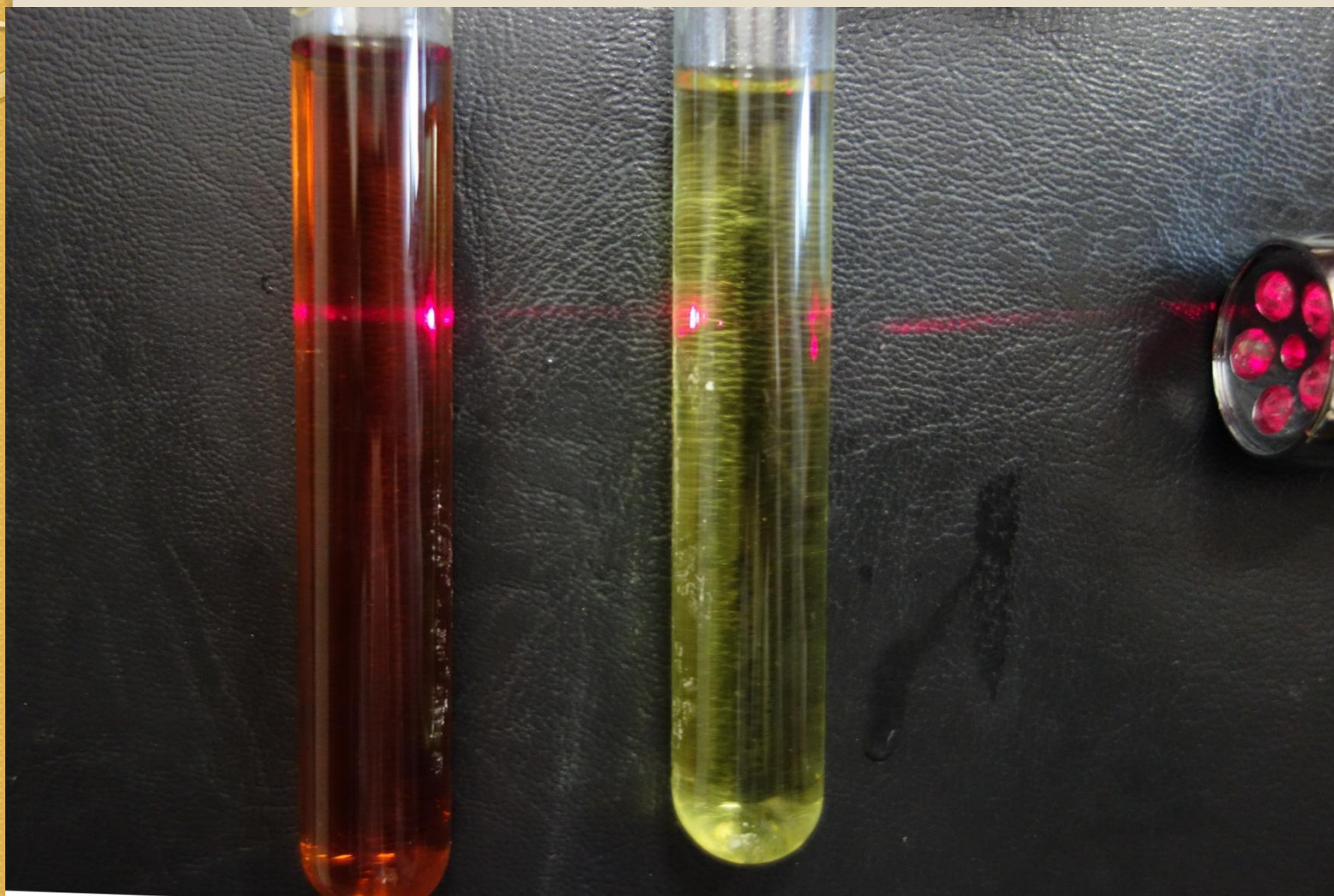
- *минимальная* концентрация электролита c_k (моль/л), вызывающую быструю коагуляцию. Величину $1/c_k$ (л/моль), обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью*. Коагулирующая способность показывает, какое количество литров золя может быть скоагулировано одним молем электролита.

Правило Шульце-Гарди: коагулирующие способности одно-, двух- и трехзарядных ионов-коагуляторов возрастают, как ряд чисел: 1:60:700



Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита (I – нет коагуляции, II- медленная коагуляция – это...III- быстрая - ...)

Эффект Тиндаля (сравнение истинного раствора и золя)



Написать мицеллу золя

1. $2\text{KMnO}_4(\text{изб.}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{KOH} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{KMnO}_4 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{изб.}) + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{KOH} + 6\text{NaOH}$
3. $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{изб.}) \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 3\text{KCl}$
4. $\text{FeCl}_3(\text{изб.}) + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow + 3\text{KCl}$
5. $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{HCl}$
6. $\text{FeCl}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{HCO}_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$
7. $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{изб.}) + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{FePO}_4 \downarrow + 3\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$
8. $\text{AlCl}_3(\text{изб.}) + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{AlPO}_4 \downarrow + 3\text{NaCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$



«Растворы ВМС»

ВМС -

Высокомолекулярные соединения, к которым относятся соединения с молекулярной массой порядка 10000-1000000 и выше (для синтетических полимеров из-за различной длины цепи берется средняя молекулярная масса). Из-за размера молекулы ВМС называют макромолекулами.

Полимеры могут быть линейными, разветвленными, пространственными и сшитыми.

Классификация ВМС



Набухание

— процесс увеличения объёма твёрдого тела вследствие поглощения им из окружающей среды жидкости или пара. Набухание характерно для полимеров и некоторых минералов со слоистой кристаллической структурой.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

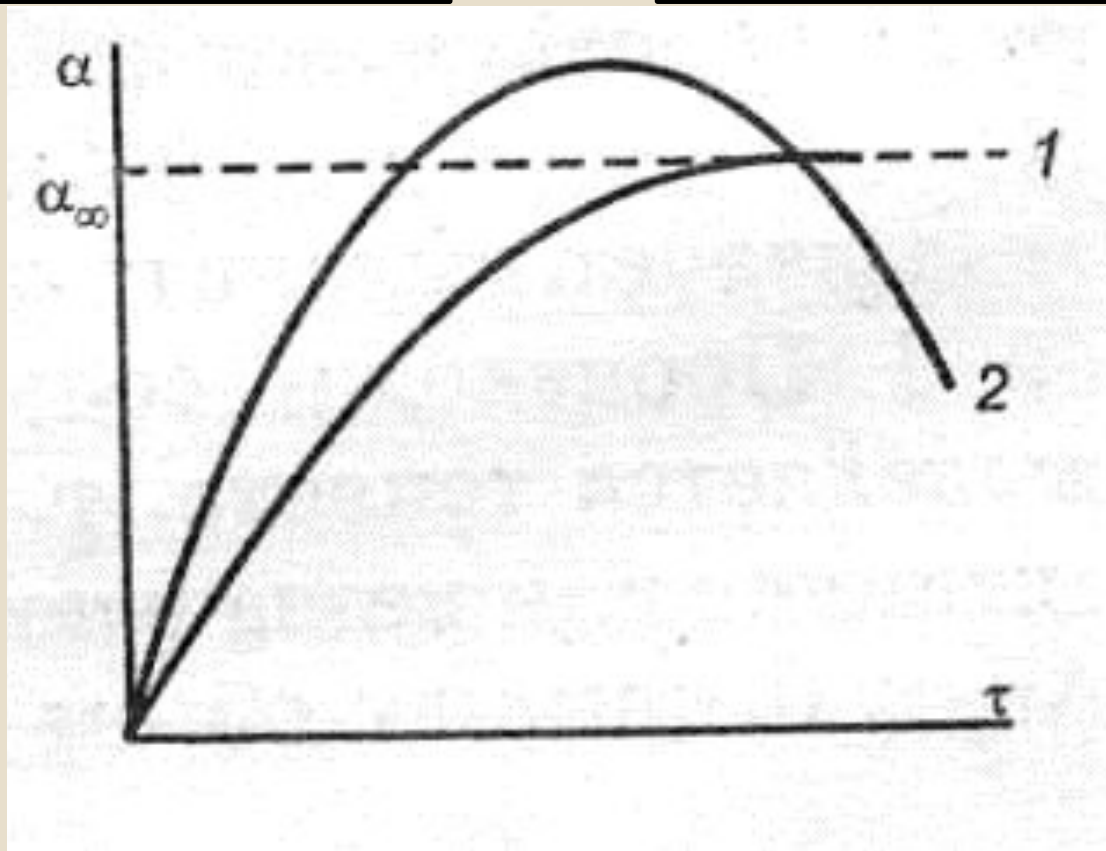
Контракция - ...



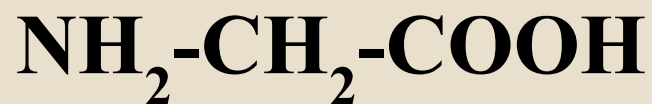
Набухание

Ограниченное

Неограниченное



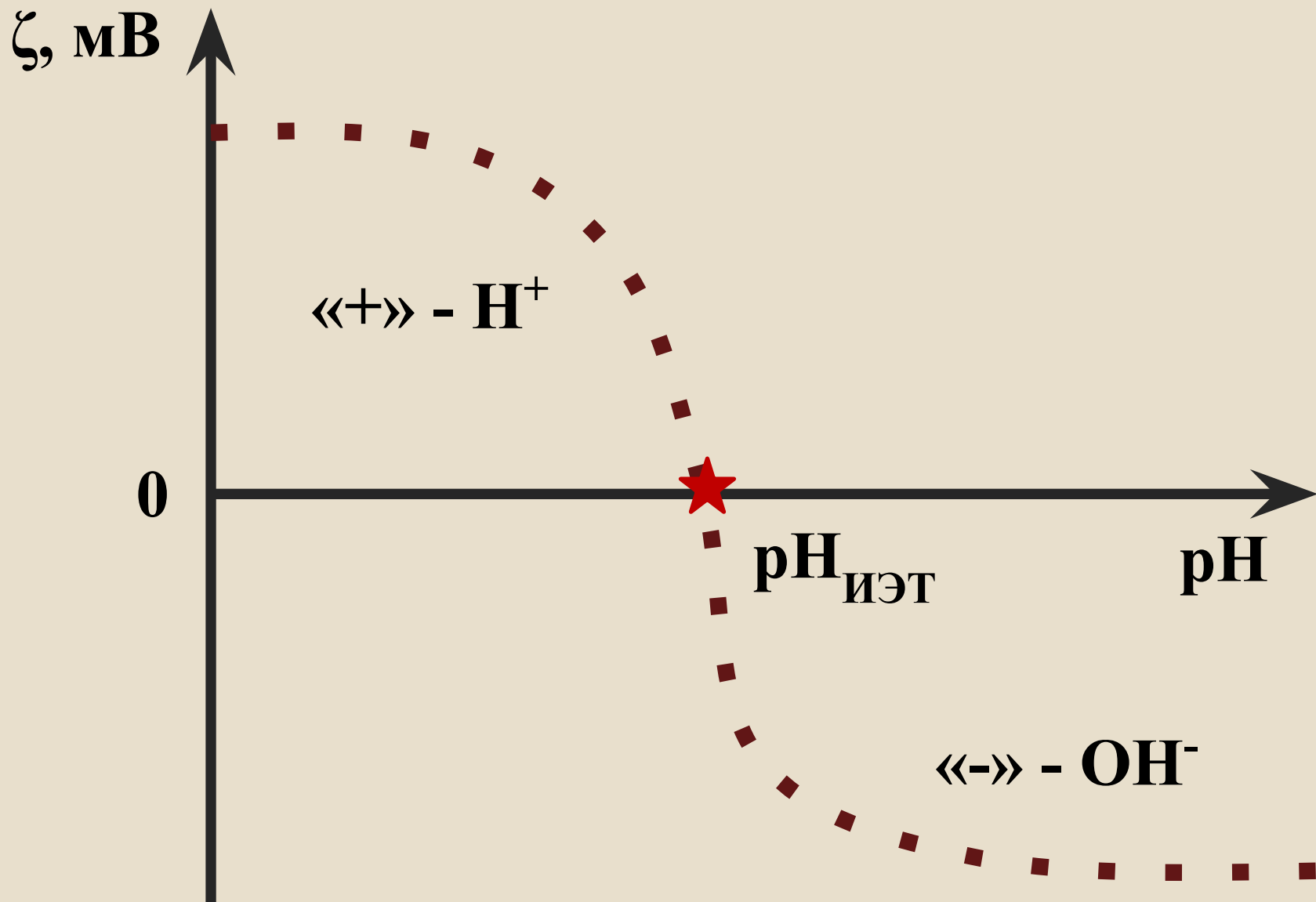
Изоэлектрическая точка ВМС



$\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COOH}$ в кислой среде
присоединяются протоны

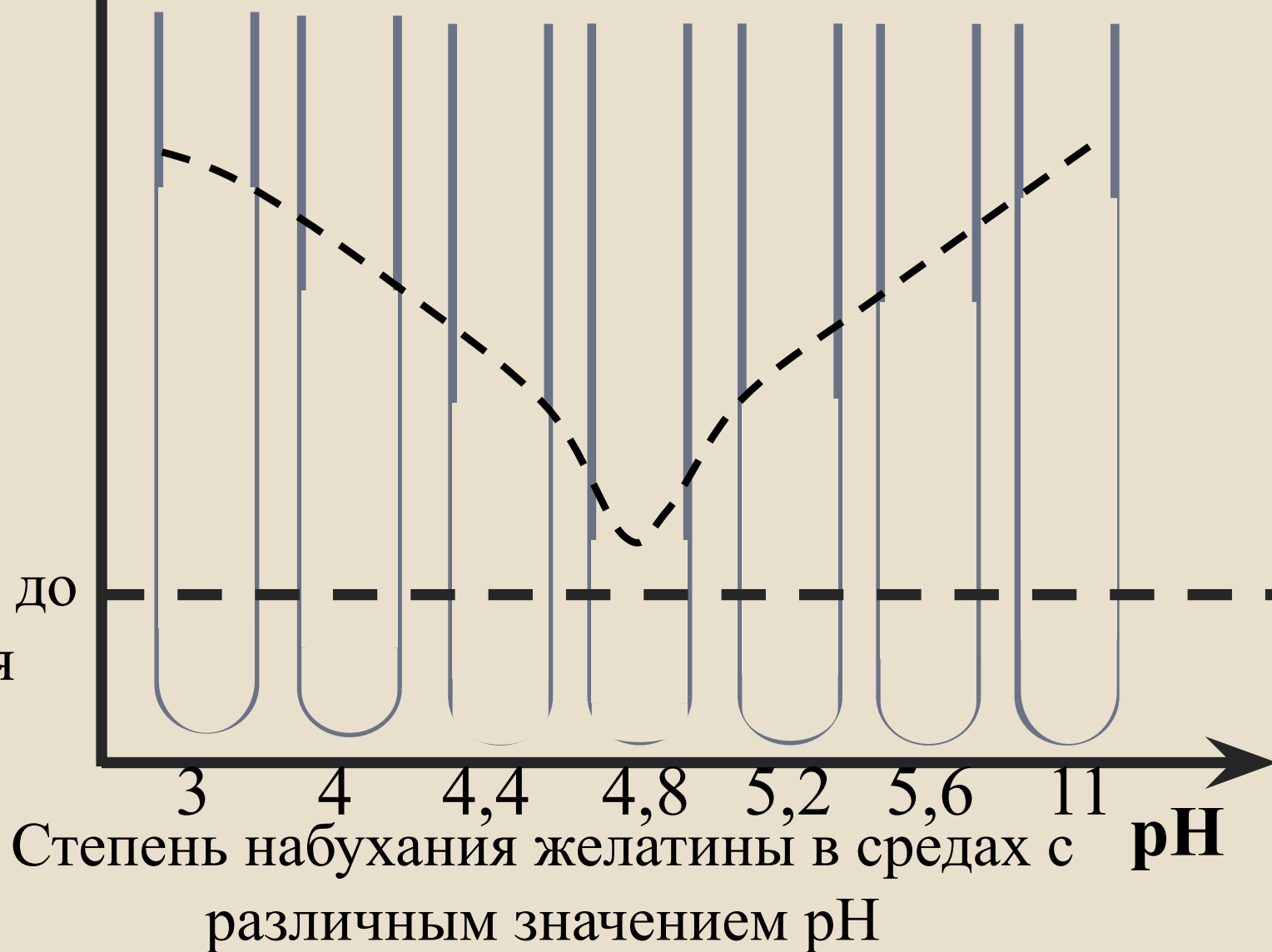
$\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ - цвиттер-ионная форма
(вблизи ИЭТ)

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ в щелочной среде
присоединяются протоны



$h, \text{ мм}$

Уровень
ксерогеля до
набухания





Вязкость

Цель работы

Измерить относительную вязкость растворов высокомолекулярных веществ (ВМВ) различной концентрации, графически определить характеристическую вязкость и рассчитать среднюю молекулярную массу ВМВ.

Вязкость

Вязкостью η называют силу трения, приходящуюся на единицу площади границы S соприкасающихся слоев жидкости при условии, что разность скоростей движущихся слоев характеризуется единичным градиентом dv/dx .

Связь между вязкостью и силой внутреннего трения устанавливает закон Ньютона:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

Размерность вязкости – [Па · с]

Динамическая и кинематическая вязкость

Различают динамическую вязкость (единица измерения (СИ) — $\text{Па}\cdot\text{с}$) и кинематическую вязкость (единица измерения в СИ — $\text{м}^2/\text{с}$). Кинематическая вязкость может быть получена как отношение динамической вязкости к плотности вещества и своим происхождением обязана классическим методам измерения вязкости, таким как измерение времени вытекания заданного объёма через калиброванное отверстие под действием силы тяжести.

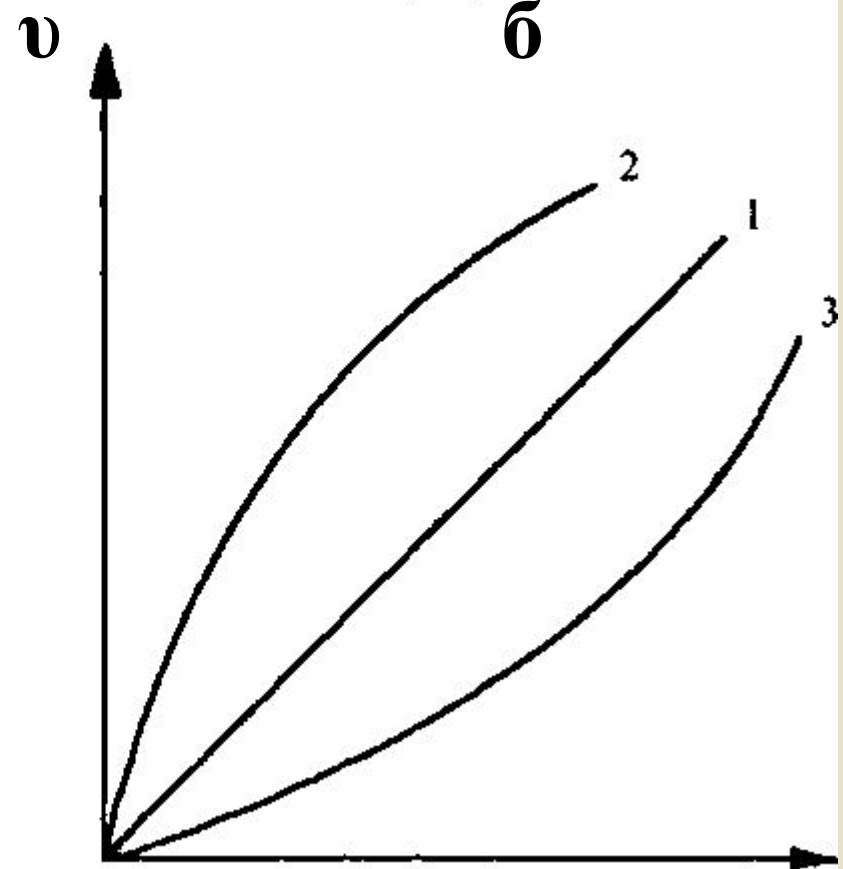
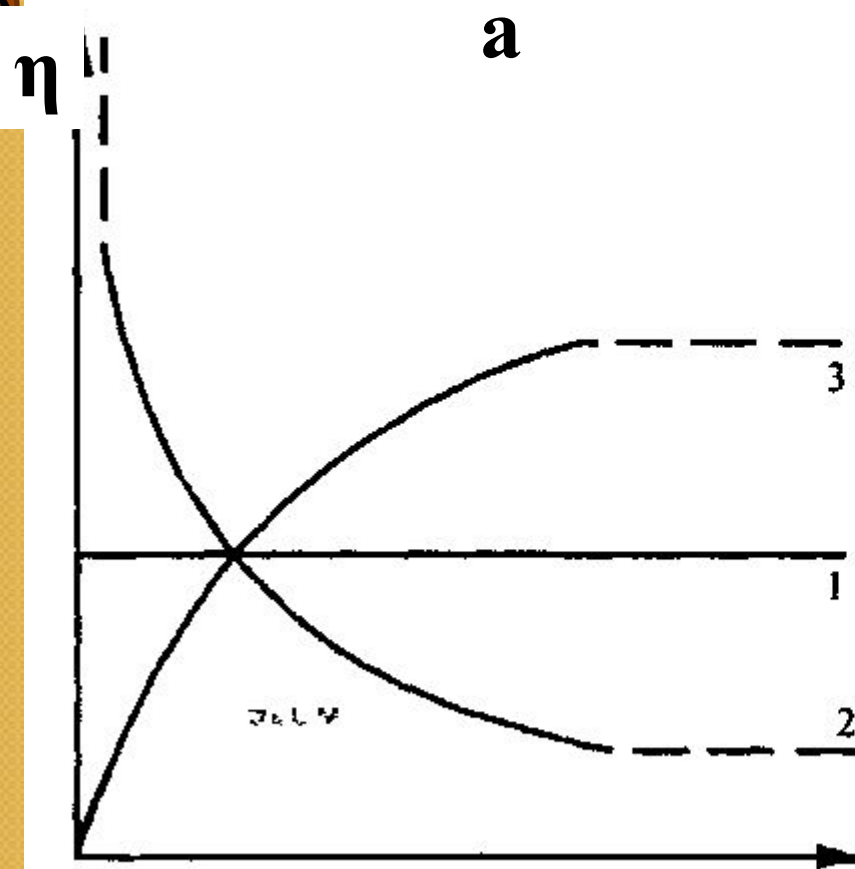
Закон Пуазейля:

$$v = \frac{V}{t} = \frac{\pi \cdot r^4}{8l} \cdot \frac{\Delta p}{\eta}$$

где $v = V/t$ – объемная скорость течения жидкости, то есть объем жидкости, протекающий за единицу времени через капилляр; r , l – радиус и длина капилляра, соответственно; Δp – разница давлений, на концах капилляра.

Жидкости, течение которых подчиняется закону Пуазейля, называют нормально вязкими, или ньютоновскими. Вязкость ньютоновской жидкости постоянна и не зависит от давления. Течение ньютоновской жидкости, например, воды, начинается при сколь угодно малой разности давлений.

Вязкость ньютоновских жидкостей существенно зависит от природы и температуры жидкости. Так, например, вязкость глицерина при комнатной температуре примерно в десять тысяч раз больше вязкости воды. По мере повышения температуры вязкость жидкостей экспоненциально уменьшается.

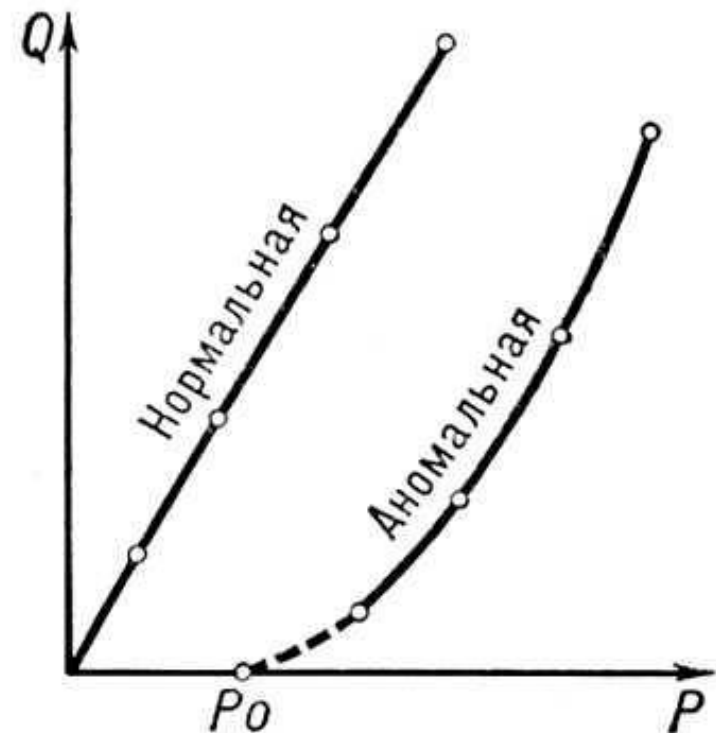


Кривые вязкости (а) и течения (б) ньютоновской (1), псевдопластичной (2) и дилатантной жидкостей (3).

Вязкость ликвора, лимфы и плазмы крови достаточно точно описывается ньютоновским законом вязкого течения, она исследуется в капиллярных или цилиндрических *вискозиметрах*. Кровь — неньютоновская жидкость, так как содержит структурированные компоненты — белки и клетки крови, её вязкость у человека в норме $4-5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}^*$,

при патологии колеблется от $1,7 \cdot 10^{-3}$ до $22,9 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, что отражается в реакции оседания эритроцитов (РОЭ).

*у воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$



Уравнение Эйнштейна

Вязкость разбавленных систем описывается уравнением

$$\text{Эйнштейна: } \eta = \eta_0 (1 + \alpha\phi)$$

– $\alpha=2,5$ для сферических частиц;

$\alpha=2$ – для несферических частиц,

где η_0 – вязкость растворителя, ϕ – объемная доля дисперсной фазы. Система не сжимаема.

Отсутствует скольжение, отсутствует турбулентность, отсутствует взаимодействие между частицами.

Кроме вязкости η для оценки реологических свойств растворов используют *относительную вязкость* $\eta_{\text{отн}}$ и *характеристическую вязкость* $[\eta]$.

Относительной вязкостью называют величину

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau \cdot \rho}{\tau_0 \cdot \rho_0} \approx \frac{\tau}{\tau_0}$$

где η – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя; характеристической вязкостью называют величину, определяемую уравнением

$$[\eta] = \lim_{\rho_m \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{\rho_m} \right)$$

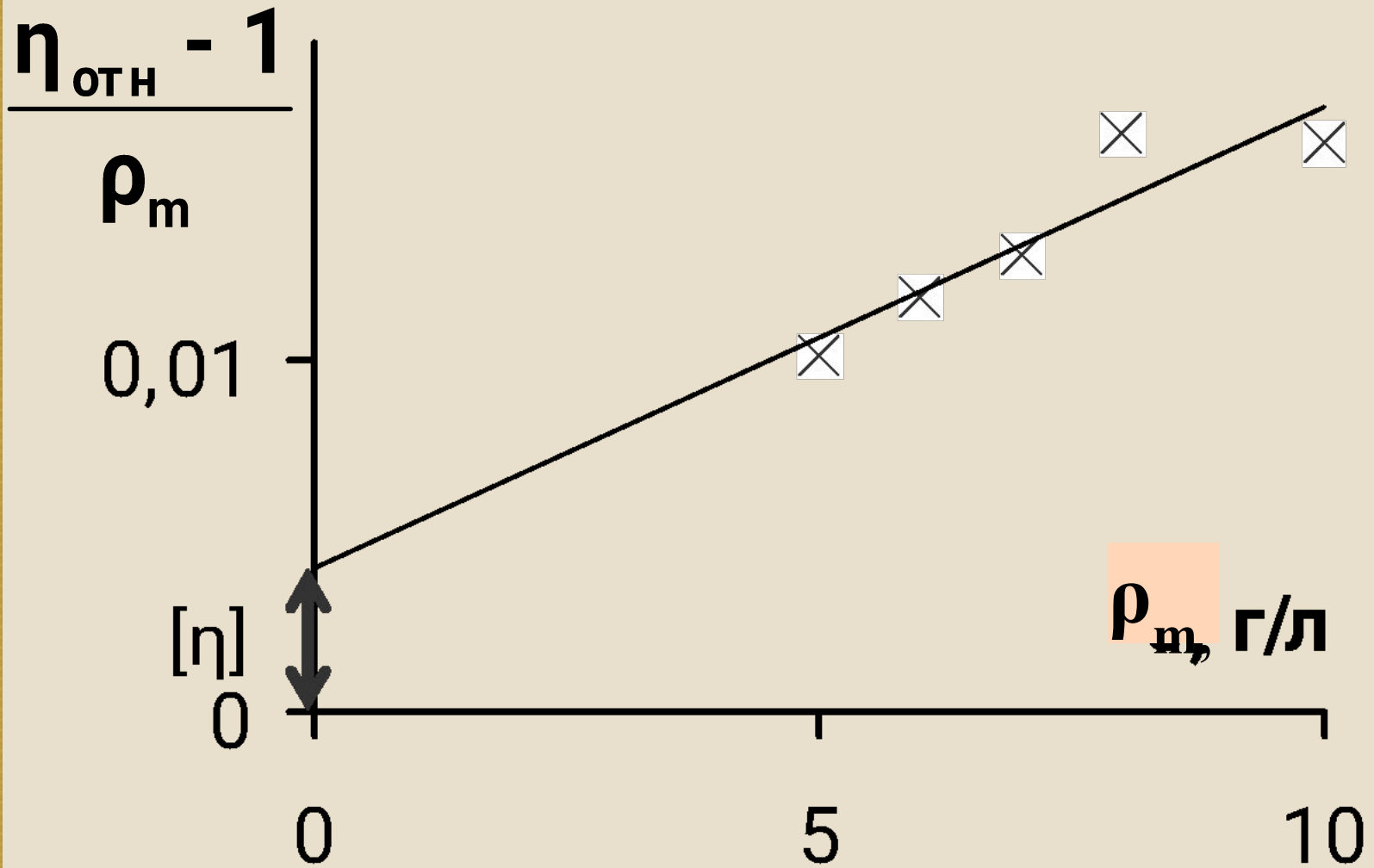
где ρ_m – массовая концентрация раствора [мг/мл].

рассчитать приведенную вязкость $\eta_{\text{прив}}$:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{отн}} - 1}{\rho_t}$$

Построить график зависимости приведенной вязкости от концентрации и графически определить характеристическую вязкость $[\eta]$, экстраполируя график до пересечения с осью ординат. Точка пересечения даст значение характеристической вязкости.

ρ_m , МГ/МЛ	t, с	$\eta_{отн}$	$\frac{\eta_{отн} - 1}{\rho_m}$ МЛ/МГ	[η]
	99			
5	104			
6	106			
7	108			
8	112			
10	115			



Зависимость приведенной вязкости от концентрации ВМВ. Определение характеристической вязкости.

Уравнение Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha},$$

Зная характеристическую вязкость и табличные значения констант уравнения, рассчитать молекулярную массу ВМВ, используя логарифмическую форму уравнения Марка–Куна–Хаувинка

$$\lg M = \frac{\lg [\eta] - \lg K}{\alpha}$$