ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Белгородский государственный технологический университет

им. В. Г. Шухова

**О. А. Слюсарь**

**ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ**

**И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие для студентов заочной формы обучения

с применением дистанционных технологий направления

20.03.01 – Техносферная безопасность

Белгород 2016

УДК 541.1

ББК 24.5

С 49

**Слюсарь О.А.**

С 49 Основы физической и коллоидной химии: Учеб. Пособие / О. А. Слюсарь. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – 216с.

Данное издание представляет собой учебно-методический комплекс, состоящий из следующих разделов: химическая термодинамика, фазовые равновесия и растворы, поверхностные явления, дисперсные системы. Кроме теоретических сведений, содержится лабораторный практикум. Каждый теоретический раздел пособия заканчивается вопросами и заданиями для самоподготовки. Приведены примеры решения типовых задач. и задачи для самостоятельной работы. В конце пособия даны тестовые заданиями для проверки полученных знаний.

Учебное пособие предназначено для студентов заочной формы обучения с применением дистанционных технологий направления 20.03.01 – Техносферная безопасность

УДК 541.1(075.8)

ББК 24.5

© Белгородский государственный

технологический университет

(БГТУ) им. В.Г.Шухова, 2016

**Оглавление**

|  |  |
| --- | --- |
| **Введение** ...…………………………………...............................................  **1. Основы химической термодинамики**………………………………  1.1. Первое начало термодинамики. Основные термодинамические  понятия и параметры………………………………………….......  1.2. Внутренняя энергия и энтальпия. Формулировки  первого начала термодинамики....................................................  1.3.Понятие о процессах обратимых и необратимых,  равновесных и неравновесных. Теплота и работа  расширения идеальных газов.........................................................  1.4. Термохимия. Закон Гесса…...........................................................  1.5. Зависимость тепловых эффектов от температуры.  Уравнение Кирхгоффа....................................................................  1.6. Второе начало термодинамики. Формулировки..........................  1.7. Энтропия. Изменение энтропии в разных процессах..………...  1.8. Термодинамические потенциалы как критерии  направленности процессов……....................................................  1.9. Характеристические функции......................................................  1.10. Парциальные мольные величины….…......................................  1.11. Понятие о химическом потенциале............................................  1.12. Контрольные вопросы и задачи..................................................  Вопросы и задания для самоподготовки....................................  Примеры решения задач..............................................................  Задачи для самостоятельного решения......................................  1.13. Лабораторные .работы.................................................................  Работа 1. Определение средней теплоемкости  твердых тел методом смешения.................................................  Работа 2. Определение удельной теплоты  гидратации вяжущего..................................................................  **3. Фазовые равновесия. Растворы**.......................................................  2.1. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса.................  2.2. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона...........................................  2.3. Однокомпонентные системы......................................................  2.4. Двухкомпонентные системы с простой эвтектикой...............  2.5. Двухкомпонентные системы, образующие химические  соединения..................................................................................  2.6. Трехкомпонентные системы.....................................................  2.7. Растворы. Общие понятия, определения.................................  2.8. Жидкие растворы. Разбавленные растворы нелетучих  компонентов в жидкости.............................................................  2.9. Понижение температуры замерзания и повышение  температуры кипения разбавленных растворов.........................  2.10. Осмотическое давление растворов............................................  2.11. Насыщенные растворы...............................................................  2.12. Растворы жидкостей в жидкостях. Летучие  неограниченно смешивающиеся жидкости.............................  2.13. Ограниченно взаимно растворимые жидкости........................  2.14. Распределение третьего компонента между двумя  несмешивающимися жидкостями. Экстракция.......................  2.15. Растворы газов в жидкостях.......................................................  2.16. Твердые растворы. Системы с неограниченной  растворимостью компонентов...................................................  2.17. Системы, ограниченно растворимые в твердом виде.  Диаграммы первого и второго типа..........................................  2.18. Контрольные вопросы и задачи.................................................  Вопросы и задания для самоподготовки...................................  Примеры решения задач.............................................................  Задачи для самостоятельного решения.....................................  2.19. Лабораторные работы ...............................................................  Работа 1. Построение диаграммы плавкости  бинарной смеси веществ ............................................................  Работа 2. Определение молекулярной массы  суперпластификатора для бетонов методом криоскопии…..  Работа 3. Определение теплоты образования одного моля  твердого раствора из двух твердых компонентов  при комнатной температуре.......................................................  **4. Поверхностные явления**……………………………………………  3.1. Основные понятия и определения……………………………..  3.2. Поверхностная энергия, поверхностное натяжение.................  3.3. Когезия, адгезия, смачивание и растекание жидкостей...........  3.4. Адсорбция. Адсорбционное уравнение Гиббса........................  3.5. Адсорбция паров и газов на твердой поверхности.  Уравнения Генри, Ленгмюра, БЭТ, Фрейндлиха.......................  3.6. Адсорбция из растворов. Молекулярная адсорбция  из растворов...................................................................................  3.7. Адсорбция из растворов ионов...................................................  3.8. Образование и строение двойного электрического слоя...........  3.9. Контрольные вопросы и задачи...................................................  Вопросы и задания для самоподготовки.....................................  Примеры решения задач...............................................................  Задачи для самостоятельного решения.......................................  3.10. Лабораторные работы................................................................  Работа 1. Определение изотермы поверхностного  натяжения растворов ПАВ методом наибольшего  давления пузырька воздуха.......................................................  Работа 2. Построение изотермы краевого угла  смачивания твердой поверхности раствором ПАВ.  Определение работы адгезии и работы смачивания...............  Работа 3. Изучение процессов адсорбции ПАВ  из растворов порошковыми материалами................................  **5. Дисперсные системы**……….……………………………………….  4.1. Общие понятия. Классификация. Строение мицелл..................  4.2. Кинетические свойства дисперсных систем.  Седиментация и седиментационный анализ...............................  4.3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.......  4.4. Электрокинетические свойства дисперсных систем.................  4.5. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных  систем. Факторы устойчивости...................................................  4.6. Структурно-механические и реологические свойства  дисперсных систем.......................................................................  4.7. Концентрированные суспензии (пасты).....................................  4.8. Эмульсии.......................................................................................  4.9. Пены...............................................................................................  4.10. Контрольные вопросы и задачи.................................................  Вопросы и задания для самоподготовки...................................  Примеры решения задач.............................................................  Задачи для самостоятельного решения.....................................  4.11. Лабораторные работы.................................................................  Работа 1. Седиментационный анализ суспензий......................  Работа 2. Определение реологических параметров  дисперсной системы....................................................................  **6. Итоговые тесты**............................…...................................................  **Перечень вопросов для подготовки к экзамену**...............................  **Краткий словарь основных терминов**...............................................  **Приложения**……………………………………………………………  Приложение 1. Основные и производные единицы  международной системы единиц (СИ)……………………………  Приложение 2. Термодинамические свойства некоторых  простых веществ и соединений…………………………………..  **Библиографический список.**…..…................................................... | 5  6  6  8  10  12  14  16  17  19  22  23  24  26  26  27  32  34  34  37  40  40  41  43  47  51  56  60  63  66  69  71  72  76  79  80  82  85  89  89  90  93  95  95  96  98  100  100  101  103  108  112  117  118  119  123  123  124  126  128  128  133  135  137  137  140  144  146  149  156  162  166  169  173  173  175  177  181  181  183  186  202  204  207  207  208  215 |

**Введение**

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов направления 20.03.01 – Техносферная безопасность, обучающихся заочно с использованием дистанционных технологий. Поэтому материал представлен таким образом, чтобы способствовать эффективной самостоятельной работе студентов.

В издании рассмотрены основные разделы физической и коллоидной химии, имеющие наиболее важное значение для понимания технологических процессов и обеспечение их бехопасности.

Даны основы химической термодинамики, рассмотрены процессы фазовых превращений, примеры анализа диаграмм одно- и двухкомпонентных систем, понятие о трехкомпонентных системах. Дано представление о термодинамике растворов. Значительная часть материала посвящена изучению таких поверхностных явлений, как адгезия, смачивание, адсорбция, образование и строение двойного электрического слоя, имеющих большое значение для процессов, происходящих при получении строительных материалов. Даны общие свойства дисперсных систем. Рассмотрены факторы агрегативной устойчивости, некоторые способы регулирования агрегативной устойчивости и реологических свойств дисперсных систем. Отдельный материал посвящен концентрированным дисперсным системам (суспензиям (пастам), эмульсиям, пенам), поскольку они являются основными участниками технологических процессов в строительной индустрии.

В конце каждого раздела даны контрольные вопросы и задания для самостоятельной подготовки. Приведены примеры решения типовых задач, что дополняет теоретический материал и способствует лучшему его усвоению. В каждом разделе представлены описания лабораторных работ, которые следует выполнить студенту для закрепления теоретических знаний и приобретения практических навыков исследования.

Задачи для самостоятельного решения даны в виде нескольких вариантов. Студенту предлагается выполнить расчетно-графическое задание по всему курсу, решая задачи всех разделов своего варианта. Номер варианта определяется последней цифрой номера зачетной книжки.

В конце комплекса имеются тесты для контроля знаний по всему курсу. А также ряд приложений, которые понадобятся студентам для выполнения лабораторных работ и контрольных заданий, имеется также глоссарий для оперативного усвоения основных понятий и определений курса.

**1. Основы химической термодинамики**

* 1. **Первое начало термодинамики. Основные**

**термодинамические понятия и параметры.**

Термодинамика изучает законы превращения разных видов энергии друг в друга, условия, при которых возможны эти превращения; возможность, направление, пределы протекания различных процессов. Химическая термодинамика использует законы общей термодинамики применительно к химическим процессам.

Химическая термодинамика не описывает механизм химического процесса, не дает представления о скорости процесса и о внутреннем строении вещества. В химической термодинамике отсутствует понятие о времени. Тем не менее, общие законы химической термодинамики с достаточной точностью позволяют прогнозировать химические и физико-химические процессы, а следовательно, и технологические процессы, большинство которых базируется на химических и физико-химических явлениях.

В химической термодинамике применяют те же понятия, термины и величины, что и в общей термодинамике.

*Термодинамической системой* называется тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой границей или оболочкой. Системы бывают:

*изолированные*, в которых нет обмена с окружающей средой ни энергией, ни веществом;

*закрытые*, в которых есть обмен с окружающей средой теплотой (энергией), но нет обмена веществом;

*открытые*, в которых существует обмен с окружающей средой и теплотой и веществом;

*адиабатные*, в которых отсутствует обмен энергией с окружающей средой, но работа может совершаться за счет убыли внутренней энергии.

Выделение таких систем довольно условно. В реальной жизни системы сложнее, представляют собой сочетание указанных систем.

*Состояние системы* представляет собой совокупность физических и химических свойств и характеризуется *термодинамическими параметрами* (давление, температура, объем, концентрация и т.д.).

Изменение любого термодинамического параметра ведет к изменению состояния системы, т. е. осуществляется *термодинамический процесс*. В зависимости от того, какой параметр остается постоянным в ходе процесса, выделяют процессы: *изобарный* (при постоянном значении давления)*, изохорный* (при постоянном значении объема)*, изотермный* (при постоянной температуре)*, адиабатный* (постоянно значение теплоты)и др.

Термодинамические параметры, изменение которых зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, называют *функциями состояния* (внутренняя энергия *U*, энтальпия *H*, энтропия *S* и т.д.). Параметры, изменение которых зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, называют *функциями перехода* (теплота *Q*, работа *W*).

В результате взаимодействия системы с окружающей средой происходит обмен энергией. Этот обмен осуществляется в двух формах: в форме теплоты и работы.

Если подвести, например, определенное количество энергии к сосуду с неподвижным поршнем, то сосуд нагреется (рис. 1.1, *а*). Если подвести такую же энергию к сосуду с подвижным поршнем (рис. 1.1, *б*), то часть ее пойдет на нагревание сосуда, а часть – на совершение работы (увеличится объем системы).

Если обмен энергией происходит за счет хаотичного движения молекул, то мерой передачи энергии в этом случае является теплота. Если обмен идет как направленное перемещение больших масс молекул (расширение газа, движение груза в гравитационном поле и др.), то мерой передачи энергии служит работа. Обычно обмен идет и в форме теплоты, и в форме работы, т.е. теплота и работа характеризуют две различные формы передачи энергии от одного тела к другому, от одной системы к другой и измеряются в одних и тех же единицах (Дж).

В термодинамике принято работу, совершаемую над системой, считать отрицательной, а совершаемую системой – положительной.

Теплота, выделяемая системой, считается отрицательной, а поглощаемая системой – положительной.

Рис.1.1. Схема передачи

энергии сосуду с подвижным и неподвижным поршнем

Работа и теплота связаны с процессом и не являются функциями состояния, т.е. в общем случае зависят от пути процесса. Изменение значений теплоты и работы в различных процессах обозначается как δ*Q* и δ*W.*

**1.2. Внутренняя энергия и энтальпия. Формулировки**

**первого начала термодинамики**

Процесс, в течение которого система меняла свое состояние, а затем пришла к исходному состоянию, называется *круговым процессом, или циклом.* В этом процессе изменение любого параметра состояния равно нулю. Для теплоты и работы можно записать



Если система не возвращается к исходному состоянию, то равенства нет:



Так как пределы интегрирования не определены, то знак интеграла можно опустить и записать

δ*Q* – δ*W* = *dU* или *dU* = δ*Q* – δ*W*,

где *dU* – изменение внутренней энергии системы.

*Внутренняя энергия* системы (*U*) представляет собой сумму потенциальной энергии взаимодействия всех составляющих систему частиц (тел) и кинетической энергии их движения.

Измерить абсолютное значение внутренней энергии не представляется возможным. Однако для термохимических расчетов достаточно знать лишь изменение внутренней энергии *(*Δ*U*) в ходе процесса. Изменение внутренней энергии зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода системы из начального в конечное состояние. То есть внутренняя энергия – функция состояния, ее изменение можно рассчитать по уравнению

Δ*U = U*2– *U*1.

Свойствам функции состояния соответствуют свойства полного дифференциала, поэтому в дифференциальных уравнениях изменение внутренней энергии обозначают как *dU.*

Напишем ранее полученное уравнение в виде

δ*Q* = *dU* + δ*W.*

Для многих систем единственный вид работы– это работа расширения, часто расширения газа (δ*W* = *РdV).*

Тогда δ*Q = dU + РdV.*

Если процесс идет при постоянном объеме (*V =* const*,* изохорный), то

δ*QV* = *dU.*

Вся подведенная к системе теплота идет на изменение внутренней энергии. Если процесс идет при постоянном давлении (*Р =* const, изобарный), то

δ*QP = dH* , где *dH = dU + РdV.*

Величину *Н* называют *энтальпией* системы.

*Энтальпия* – функция состояния, характеризует состояние системы при постоянном давлении. Изменение энтальпии можно рассчитать по уравнению

Δ*H = H*2– *H*1 .

В дифференциальных уравнениях изменение энтальпии записывается как полный дифференциал *dH* .

Из уравнений δ*QV = dU* и δ*QP = dH* видно, что в изохорных и изобарных условиях теплота приобретает свойства функции состояния.

Первое начало термодинамики имеет несколько исторически сложившихся формулировок. Если какую-либо из них взять за основу, то остальные можно считать следствиями.

*Энергия переходит друг в друга в строго эквивалентных соотношениях.*

*Тепло, сообщенное системе, идет на повышение его внутренней энергии и на совершение работы.*

*Превращение внутренней энергии системы при переходе из одного состояния в другое не зависит от пути перехода системы, а зависит только от конечного и начального состояния.*

*Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.*

Таким образом, первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам. Приведенные выше уравнения являются математическими выражениями первого начала термодинамики.

* 1. **Понятие о процессах обратимых и необратимых,**

**равновесных и неравновесных. Теплота и работа**

**расширения идеальных газов**

Если процесс идет в прямом и обратном направлении через одни и те же состояния, бесконечно близкие к равновесным, – это *равновесный процесс*.

Если равновесный процесс происходит в прямом и обратном направлении по одному и тому же пути так, что система и окружающая среда возвращаются в исходное состояние и не остается изменений во всех участвующих в процессе телах, – это *обратимый процесс.*

*В необратимых неравновесных процессах* параметры системы меняются с конечной скоростью.

Работа равновесных процессов наибольшая *(W*max)по сравнению с работой неравновесных процессов.

Существуют различные виды работы, совершаемой системой или работы, совершаемой над системой. Работа может быть механической, как работа расширения (δ*W = РdV*), электрической (δ*W =* φ*dq*), поверхностной (δ*W =* σ*ds*), где *Р* – давление; *V* – объем; φ– электрический потенциал; *q* – заряд; σ – поверхностное натяжение; *s –* площадь поверхности.

Для многих систем единственным видом работы можно считать работу расширения, немеханическими видами работы в расчетах можно пренебречь. Общее выражение для расчета работы расширения, производимой идеальным газом, имеет такой вид:

*W =РdV*.

Для изохорных процессов (*V =* const) работа расширения равна нулю (*W* = 0).

Из уравнения *Q =* Δ*U + p*Δ*V* видно, что в этом случае теплота процесса равна изменению внутренней энергии системы:

*Q =* Δ*U = CV*(*Т*2– *Т*1).

Для изобарных процессов (*Р =* const)

*W = Р*Δ*V*.

Теплота изобарного процесса определяется по уравнению

*Q =* Δ*U + Р*Δ*V =* Δ*H = Cp* (*T*2*– T*1).

Для изотермных процессов (*T=*const) выразим давление из уравнения Клапейрона *–* Менделеева: *РV = RT,*

*.*

Подставим значение *р* в уравнение работы, получим

**

Так как *T =* const, то Δ*U* = 0. Следовательно, вся теплота должна перейти в работу:

*Q = W*.

Для адиабатных процессов (*Q =* const) теплота процесса равна нулю (*Q* процесса *=* 0). Работа таких систем совершается за счет внутренней энергии:

*W =* –Δ*U = CV* (*T*1 *– T*2).

Если изобразить графически величину работы (рис. 1.2), то видно, что минимальной будет работа изохорного процесса (кривая *1*), потом по мере увеличения идет работа адиабатного процесса (кривая *2*), изотермного (кривая *3*)*,* и максимальной будет работа изобарного процесса (кривая *4*).

*4*

## Р

*V*1

*1*

*V*2

*2*

*3*

### V

Рис. 1.2. Работа расширения идеального газа в изохорном (*1*), адиабатном (*2*), изотермическом (*3*)*,* изобарном (*4*) процессах

**1.4. Термохимия. Закон Гесса**

Раздел химической термодинамики, где рассматривают применение первого начала термодинамики для вычисления тепловых эффектов различных физико-химических процессов, называется *термохимией*.

*Тепловым эффектом химического процесса* называют количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании этого процесса, при постоянном объеме или постоянном давлении, когда единственной работой является работа расширения. Тепловыми эффектами сопровождаются различные процессы: испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, химические превращения.

Если в результате процесса выделяется теплота, такой процесс называют экзотермическим.. Если теплота поглощается, процесс называют эндотермическим.

Учитывая, что *QР =* Δ*H*, а *QV =* Δ*U*, тепловые эффекты изобарного и изохорного процесса приобретают свойства функции состояния. Для этих условий справедлив закон Гесса.

*Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме или постоянном давлении, зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса, т.е. от числа промежуточных стадий реакции.*

Рассмотрим пример (рис. 1.3). Диоксид углерода можно получить двумя способами. Можно получить в результате реакции

С + О2 → СО2 + Δ*Н*1

Тепловой эффект этой реакции Δ*Н*1.

Диоксид углерода можно также получить в результате двух последовательных реакций с тепловыми эффектами Δ*Н*2и Δ*Н*3:

С + 1/2 О2 → СО *+* Δ*Н*2

СО *+* 1/2 О2 → СО2*+* Δ*Н*3

С + О2 → СО2*+*Δ*Н*2*+*Δ*Н*3

Эти процессы можно изобразить в виде следующей схемы, приведенной на рис. 1.3.

Сложив два уравнения, характеризующие последовательные стадии реакции, получим суммарное уравнение реакции, которой соответствует тепловой эффект*Н*1. Значит можно написать:

Δ*Н*2  *+* Δ*Н*3*=* Δ*Н*1 или Δ*Н*3 *=* Δ*Н*1– Δ*Н*2

С,О

∆*Н*1

СО

СО2

∆*Н*3

∆*Н*2

Рис. 1.3. Схема процессов получения диоксида углерода

Из последнего уравнения следует, что тепловой эффект химической реакции

СО + 1/2О2 = СО2

равен разности между тепловым эффектом образования СО2из простых веществ и тепловым эффектом образования СО из простых веществ.

Или в общем виде можно записать:

.

Данное выражение соответствует первому следствию из закона Гесса: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.*

Для расчетов тепловых эффектов различных реакций используют стандартные значения теплот образования веществ 

Под *стандартной теплотой образования вещества* понимают теплоту образования одного моля данного вещества из простых веществ в стандартных условиях. Теплоту образования простых веществ считают равной нулю.

Второе следствие из закона Гесса можно выразить так:



*Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции.*

*Теплотой сгорания* называют тепловой эффект реакции полного сгорания одного моля данного соединения до образования высших оксидов, азота (N2), и других продуктов, которые специально указаны.

Есть еще несколько следствий из закона, но на практике чаще используют эти два следствия.

Найдем тепловой эффект, например, реакции образования карбоната кальция из извести – реакции, лежащей в основе процесса твердения известковых вяжущих:

Ca(OH)2 + CO2 = CaCO3 + H2O

По справочнику найдем, что для *Т* = 298К

Δ*Η*°обр= – 985,12 кДж/моль; Δ*Η*°обр**= – 393,51 кДж/моль;

Δ*Η*°обр**= – 1206,83 кДж/моль; Δ*Η*°обр*=*  – 285,83 кДж/моль.

Пользуясь следствием из закона Гесса найдем тепловой эффект приведенной реакции при *Т* = 298К.

Δ*Н* = [(– 1206,83) + (– 285,83)] – [(– 985,12) + (– 393,51)] =

= – 114,03 кДж.

**1.5. Зависимость тепловых эффектов от температуры.**

**Уравнение Кирхгоффа**

Тепловые эффекты большинства химических реакций различны, если одни и те же реакции проходят при разных температурах. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры дает уравнение Кирхгоффа.

Продифференцируем по температуре уравнение Δ*U = U*2– *U*1, получим



Учитывая, что – изохорная теплоемкость, получим

*.*

Аналогично для изобарных процессов можно получить

*=* Δ*CР .*

Последние два уравнения выражают закон Кирхгоффа*: температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы в результате процесса.*

Из уравнения следует, что при Δ*СР* > 0 производная  *>* 0, т.е. с повышением температуры растет тепловой эффект химической реакции. Если Δ*СР* < 0 – тепловой эффект реакции снижается с ростом температуры. При Δ*СР* = 0 тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Для расчетов чаще используют интегральное уравнение

Δ*Н = *Δ*СРdT.*

Если известно значение теплового эффекта реакции при какой-то температуре, например при *Т* = 298 К, то можно легко найти Δ*Н* для другой температуры, используя уравнение

**.

При условии, что теплоемкости веществ, участвующих в реакции, в исследуемом интервале температур постоянны, а значит, и*Ср* постоянная величина, уравнение упрощается:

Δ*НT =* Δ*Н*298 *+* Δ*CР*(*T –* 298).

Однако теплоемкость веществ зависит от температуры. Эта зависимость должна учитываться при термохимических расчетах. Общего уравнения зависимости теплоемкости от температуры нет. Используют эмпирические уравнения с коэффициентами, найденными для конкретных веществ

*СР = а + вТ + с′Т–*2*…*;

*СР = а + вТ + сТ*2 *…*

Для неорганических веществ используют первое уравнение, для органических веществ – второе.

Учитывая зависимость теплоемкости от температуры, расчет теплового эффекта реакции при заданной температуре можно найти по уравнению

*H = H*298 *+ *(Δ*а +* Δ*вТ +* Δ*с′Т –*2*…*) *dT*.

Если в данном интервале температур происходят модификационные или фазовые переходы, надо учитывать тепловые эффекты этих переходов:

Δ*НT =* Δ*Н*1 *+ *Δ*СРIdT +* Δ*Н*ф.п.1 + **Δ*СРIIdT* + Δ*Н*ф.п.2 …

* 1. **Второе начало термодинамики. Формулировки**

Первое начало термодинамики показывает постоянство внутренней энергии изолированной системы, эквивалентность различных форм энергии, позволяет вычислить тепловые эффекты различных процессов. Однако возможен ли тот или иной процесс, в каком направлении возможно его самопроизвольное протекание и до какого предела будет идти данный процесс, первое начало не объясняет. Ответы на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

Второе начало также имеет несколько формулировок.

*Теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к более теплому.*

*Единственным результатом процесса не может быть превращение теплоты в работу.*

*Теплота наиболее холодной части системы не может быть источником работы.*

*Не может быть процесса, единственным результатом которого есть переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому телу.*

Второе начало термодинамики имеет статистическую природу, т.е. применимо для систем, состоящих из очень большого числа частиц, где действуют законы статистики. Для систем, состоящих из малого числа частиц, второе начало неприменимо.

Можно сказать, что самопроизвольные процессы, рассматриваемые с позиций второго начала термодинамики, – это процессы, приводящие систему из менее вероятного в более вероятное состояние.

* 1. **Энтропия. Изменение энтропии в разных процессах**

Из второго начала термодинамики следует, что не вся теплота может перейти в работу или другую форму энергии. Значительная часть теплоты как бы связана, обесценена, бесполезно рассеивается в ходе процесса. Меру такого рассеивания характеризуют величиной *S* – *энтропией*. В середине XIX в. Клаузиус показал, что энтропия – функция состояния, т.е. Δ*S = S*2 – *S*1, и что изменение энтропии для обратимого изотермического процесса равно приведенной теплоте:

**

Это уравнение является математическим выражением второго начала термодинамики.

Для необратимых процессов

**

В изолированных системах (δ*Q* = 0) при обратимых процессах *dS* = 0, при необратимых процессах *dS* > 0. Другими словами, в изолированных системах самопроизвольно идут процессы в сторону увеличения энтропии и до такого состояния, где энтропия будет иметь максимальное значение для данных условий.

Разделим уравнение первого начала термодинамики на температуру:

**

Учитывая, что ** = *dS*, получим объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики для обратимых процессов

*TdS = dU +* δ*W*.

Поскольку энтропия является функцией состояния, ее изменение в химической реакции рассчитывают как разность энтропий конечных продуктов и исходных веществ:



Для обратимых изотермических процессов, например фазовых переходов при *Р* = const, энтропия может быть определена по уравнению



Процессы кипения и плавления идут при поглощении тепла, поэтому энтропия системы при плавлении и кипении возрастает:

*S*г > *S*ж > *S*тв.

Если идет нагревание или охлаждение системы при постоянном объеме или постоянном давлении, то изменение энтропии определяют в соответствии с уравнениями:

**

Для идеального газа можно получить уравнения:

** или **

Если процессы идут при постоянной температуре, то в правой части уравнений остаются только вторые члены.

Самопроизвольный процесс – это, в общем, процесс необратимый. Расчет таких процессов осуществить легче, если разбить процесс на ряд стадий, которые можно осуществить в условиях, близких к равновесным. Например, процесс нагревания воды –20 ... +120 оС можно представить как ряд последовательных стадий, которые могут быть описаны соответствующими уравнениями. Такими стадиями могут быть: а) нагревание –20 ... 0 оС (до плавления); б) плавление при постоянной температуре; в) нагревание жидкой воды 0 ... +100 оС (до кипения); г) испарение при постоянной температуре; е) нагревание пара +100 ... +120 оС. А общее изменение энтропии системы как величины аддитивной будет представлять сумму изменений энтропий, составляющих процесс стадий:



Приведенные расчетные уравнения относятся к единице количества вещества, т.е. к одному молю. Естественно, в расчетах нужно учитывать и количество вещества. В этом случае правую часть, например, последнего уравнения нужно умножить на значение ν.

**1.8. Термодинамические потенциалы как критерии**

**направленности процессов**

Подавляющее большинство технологических процессов совершается либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме. Для определения направления и предела протекания процессов недостаточно знать изменение энтропии, так как она характеризует направленность процессов только в изолированных системах. Для открытых и закрытых систем при температурах, отличных от абсолютного нуля, такими критериями являются *термодинамические потенциалы*.

*Термодинамическими потенциалами называют функции от переменных, определяющих состояние системы, с помощью которых можно вычислить работу, производимую системой в обратимых условиях.*

Напишем объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики в таком виде:

*TdS = dU +* δ*W*.

Работа, производимая системой, в общем случае может состоять из работы расширения и полезной работы *W*пол. В обратимом процессе полезная работа имеет максимальное значение *W*max . Запишем уравнение по-другому:

*TdS = dU + РdV +* δ*W*max.

– δ*W*max *= dU – TdS + РdV*.

Термодинамические потенциалы характеризуют возможность системы совершать полезную работу. Работа системы совершается за счет убыли потенциальной возможности, снижения величины термодинамического потенциала. Для условий *Р* и *Т* = const таким термодинамическим потенциалом является *изобарно-изотермический потенциал,* или *потенциал Гиббса* *G*. Изменение этого потенциала численно равно и противоположно по знаку максимальной работе системы:

*dG =* – δ*W*ma*x = dU – TdS + РdV*.

Учитывая, что *dH = dU+ РdV* получим

*dG = dH – TdS*.

Для условий *V* и *T =* cons*t* (*РdV* *=* 0) систему характеризует *изохорно-изотермический потенциал*,или *потенциал Гельмгольца F*:

*dF = dU = TdS*.

В самопроизвольных процессах, когда система совершает работу в соответствующих условиях (*W* > 0), термодинамические потенциалы снижаются, т.е. Δ*G* < 0 и Δ*F* < 0. Таким образом, если в расчетах по приведенным выше уравнениям получаются отрицательные значения Δ*G* или Δ*F*, значит, данный процесс термодинамически возможен. Если Δ*G* или Δ*F* > 0, такой процесс термодинамически невозможен, а возможен обратный процесс. Если Δ*G* или Δ*F* = 0, значит, система находится в состоянии равновесия.

Потенциал Гиббса и потенциал Гельмгольца *–* это функции состояния, т.е. их изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а зависит только от начального и конечного состояния системы:

Δ*G = G*2 *– G*1; Δ*F = F*2 *– F*1.

Для любой химической реакции можно найти значение, например, Δ*G*, зная Δ*G* исходных веществ и продуктов реакции. Часто для расчета направления химических реакций используют уравнение

Δ*G =* Δ*H – T*Δ*S.*

Значение Δ*Н* и Δ*S* находят по справочным данным и рассчитывают для соответствующих температур, как было указано выше. Определим, например, будет ли самопроизвольно идти процесс разложения карбоната кальция при *Т* = 500 К в соответствии с уравнением

СаСО3 → СаО + СО2

Расчет будем вести по уравнению

Δ*G*500 = Δ*H*500 *–T* Δ*S*500 .

По справочным данным рассчитываем в соответствии с законом Гесса и законом Кирхгоффа значение Δ*Н*298, затем Δ*Н*500 для данной реакции. Аналогично находим значение Δ*S*500:

Δ*H*298 = *–* 635 *–* 393,5 + 1206,8 = 178,3 кДж;

Δ*СР* = 42,1 + 37,1 *–* 83,5 = *–* 4,3 Дж/К;

Δ*Н*500 = 178,3·103 +  *–* 4,3*dT* = 178,3·103 – 4,3(500 *–* 298) =

=177 431,4 Дж;

Δ*S*298 = 38,1 + 213,7 *–* 91,7 = 160,1 Дж/К;

Δ*S*500 = 160,1+ = 160,1 – 4,3  = 157,87 Дж/К;

Δ*G*500 = 177 431,4 – 500·157,87 = 98 496,4 Дж.

Δ*G* > 0, следовательно, при данной температуре такой процесс самопроизвольно идти не будет.

Путем сравнения полных и неполных дифференциалов получим другие уравнения для расчета Δ*G* и Δ*F*.

Возьмем объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики. Выразим из него *dU*:

*dU = TdS – РdV*.

Полученное ранее уравнение *dF = dU – TdS* интегрируем, а затем возьмем полный дифференциал. Получим

*dF = dU – TdS – SdT*.

В это уравнение подставим значение *dU* из объединенного уравнения первого и второго начала термодинамики:

*dF = TdS – РdV – TdS – SdT*.

После сокращения одноименных членов уравнения получим

*dF = – РdV – SdT*.

Рассуждая подобным образом, можно получить новое уравнение для расчета потенциала Гиббса. Возьмем уравнение

*dG = dH – TdS* = *dU* + *РdV* – *TdS*.

Полный дифференциал потенциала Гиббса будет представлен уравнением

*dG = dU* + *РdV* + *VdР* – *TdS* – *SdT*.

Подставим в это уравнение значение *dU* из объединенного уравнения первого и второго начала термодинамики, после преобразований получим

*dG = VdР – SdT*.

При постоянном значении соответствующих параметров термодинамическими потенциалами системы являются внутренняя энергия (*S,V* = const) и энтальпия (*S,P* = const). Убыль этих величин при соответствующих условиях также равна работе, производимой системой, кроме работы против внешнего давления.

*dU = TdS – PdV*;

*dH = TdS + VdP*.

Следует отметить, что для практического использования химической реакции недостаточно знать термодинамическую возможность ее протекания. Необходимы еще знания кинетических особенностей реакции. Так реакция разложения бензола на простые вещества термодинамически возможна (при *Т* = 298 К Δ*G* = *–*129,7 кДж/моль), но скорость этой реакции ничтожно мала, бензол является кинетически устойчивым веществом в данных условиях.

**1.9. Характеристические функции**

*Характеристическими* называются функции, посредством которых или их производных, можно выразить термодинамические свойства системы (*Р, V, T, S* и т.д.).

Вспомним объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики:

*dU =* *TdS – РdV.*

Величина *dU* является полным дифференциалом и может быть представлена как функция энтропии и объема:



Сравнив правые части двух последних уравнений, можно видеть, что:

 **

Таким образом, частные производные внутренней энергии по энтропии и по объему равны параметрам *T* и –*P*, следовательно, внутреннэнергия является характеристической функцией.

Можно показать, что энтальпия также является характеристической функцией. Учтем, что эта величина, как полный дифференциал, может быть представлена как функция энтропии и давления:

*dH = TdS + VdP ;*

**

Из этих уравнений видно, что:

 **

Частные производные энтальпии по энтропии и давлению дают возможность определить температуру и объем системы.

Для энергии Гиббса *G*  и энергии Гельмгольца *F* можно, аналогично рассуждая, показать:

 **

Следовательно, потенциал Гиббса и потенциал Гельмгольца – это также характеристические функции.

Полученные производные и их соотношения имеют большое значение для анализа термодинамических процессов.

**1.10. Парциальные мольные величины**

В ряде случаев для термодинамических расчетов удобно применять *парциальные мольные величины*. Если взять производную энергии Гиббса по количеству *i*-го вещества при постоянстве количества вещества других компонентов (*L*) и постоянных значениях давления и температуры (*P, T* = const), то получим парциальную мольную величину энергии Гиббса *G* или энергию Гиббса одного моля чистого *i*-го компонента:



Аналогично можно получить при тех же условиях для энергии Гельмгольца



Соответствующие парциальные мольные величины имеют внутренняя энергия, энтальпия, энтропия системы:

*Парциальной мольной величиной i-го компонента называют изменение соответствующего термодинамического параметра системы при добавлении к бесконечно большому объему системы одного моля i-го компонента при постоянных значениях давления и температуры.*

Между парциальными мольными величинами сохраняются те же соотношения, какие были между общими термодинамическими величинами, например



Парциальные мольные величины имеют большое значение для определения термодинамических свойств растворов.

**1.11. Понятие о химическом потенциале**

Изменение массы системы на некоторую величину *dm* приведет, очевидно, к изменению внутренней энергии системы. Изменение количества вещества в системе на величину *d*υ также приведет к изменению внутренней энергии системы на некоторую величину μ*.*

В этом случае в расчете изменения внутренней энергии нужно учитывать изменение количества вещества системы:

*dU = TdS – РdV +*  μ *d*ν.

Очевидно, что при изменении количества вещества будут меняться и другие термодинамические параметры системы:



*dH = TdS + VdР +* μ *d*ν;

*dF = – РdV – SdT +* μ *d*ν;

*dG = VdР – SdT +* μ *d*ν.

Для многокомпонентной системы

**.

При постоянных значениях *S ,V* и *L* (*L* показывает постоянство количества вещества других компонентов, кроме *i-*го)

**,

где μ*i* – *химический потенциал* *i*-го компонента.

Для других термодинамических параметров также можно показать

** .

*Химический потенциал – это частная производная любого термодинамического потенциала по количеству вещества i-го компонента при постоянстве соответствующих параметров и количества вещества других компонентов.*

Химический потенциал показывает, насколько меняются термодинамические параметры системы при соответствующих условиях, если количество вещества системы изменится на 1 моль.

Определение химического потенциала и парциальной мольной величины энергии Гиббса совпадают (см. выше), поэтому для одного моля чистого вещества можно написать μ *= G*.

Так как самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения энергии Гиббса, то можно сказать, что самопроизвольные процессы идут в сторону меньших значений химического потенциала. Этот процесс будет идти до тех пор, пока не сравняются химические потенциалы всех компонентов.

Таким образом, химический потенциал есть функция, определяющая направление и предел самопроизвольного перехода *i-*го компонента из одной фазы в другую в результате фазовых превращений и в результате химического взаимодействия.

Общее условие самопроизвольного процесса можно выразить уравнением

.

Состояние равновесия системы будет характеризоваться уравнением

.

Химический потенциал является функцией состояния. Его значение зависит от температуры, давления, концентрации, что можно показать уравнением для идеального газа или раствора:



где *Pi* – парциальное давление *i*-го компонента или *хi* – его концентрация; μ0– стандартное значение  при *Pi* или *xi* = 1.

Так как химический потенциал – это функция состояния, то в дифференциальных уравнениях он будет определяться как полный дифференциал:



**1.12. Контрольные вопросы и задачи**

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Каковы формы передачи энергии от одной системы к другой, чем они отличаются?
2. В каком соотношении находятся Δ*U* и Δ*H*  химической реакции? В каком случае можно пренебречь разницей между этими величинами?
3. В чем суть закона Гесса и для каких условий он справедлив?
4. Что такое теплота образования вещества и теплота сгорания вещества?
5. Как изменится тепловой эффект химической реакции с ростом температуры?
6. Изменение теплоемкости системы в ходе реакции меньше нуля. Как изменится тепловой эффект этой реакции при повышении температуры?
7. Для каких сиcтем изменение энтропии является критерием направленности самопроизвольных процессов, как меняется энтропия в этих процессах?
8. Как изменится энтропия при повышении температуры системы, давления, объема?
9. Каково соотношение между энергией Гиббса *G* и энергией Гельмгольца *F* для данной термодинамической системы?
10. Какие термодинамические величины могут быть термодинами-ческими потенциалами?
11. Что такое химический потенциал, как меняется его значение в самопроизвольных процессах?
12. Приведите математическое выражение первого начала термодинамики.
13. Рассчитайте изменение внутренней энергии одноатомного газа в результате изобарного изменения объема от 5 до 10 л при давлении 190 кПа.
14. Сформулируйте и объясните следствия из закона Гесса, покажите, где возможно применение закона Гесса и следствий из него в производстве строительных материалов.
15. Выведите и проанализируйте уравнение Кирхгофа, покажите применимость уравнения для расчета химических процессов производства строительных материалов.
16. Приведите и проанализируйте основные уравнения для расчета потенциалов Гиббса и Гельмгольца.
17. Дайте определение характеристическим функциям. Покажите их использование в термодинамических расчетах.

#### Примеры решения задач

**Задача 1.** Одним из основных компонентов кислотостойких и огнеупорных бетонов является «растворимое стекло» (Na2SiO3), получаемое при высокой температуре в соответствии с уравнением химической реакции

2NaOH(т) + SiO2(т) = Na2SiO3(т) + H2O(г)

Найдите тепловой эффект реакции при температуре 500 К.

*Решение*. Пользуясь справочными таблицами, найдем значения теплот образования и теплоемкостей всех участников реакции:

 *= –* 426,35кДж/моль; *=* 59,66Дж/(моль К);

**= *–* 910,94 кДж/моль; *=* 44,43Дж/(моль К);

*= –* 241,80кДж/моль;  *=* 33,61Дж/(моль К);

**= *–* 1561,43кДж/моль; *=* 111,81Дж/(моль К).

В соответствии с первым следствием из закона Гесса найдем тепловой эффект реакции при *Т* = 298К:



Найдем изменение теплоемкости системы в ходе реакции считая, что теплоемкость всех веществ постоянна. В соответствии с уравнением Кирхгоффа, вычислим тепловой эффект реакции при *Т* = 500К:



Δ*Н*500 = *–* 39,59 ·103 +  = *–* 39,59 ·103 *–* 18,33 · (500 *–* 298) =

= *–* 43292,66 Дж.

Теперь учтем температурную зависимость теплоемкости. По справочнику найдем

**= 7,34 + 125,00 ·10*–*3 *Т* + 13,38 ·10 5 *Т* –2;

**= 46,99 + 34,31·10*–*3 *Т* – 11,30 ·10 5 *Т* –2;

= 30,00 + 10,71·10*–*3 *Т* + 0,33 ·10 5 *Т*–2;

**= 130,29 + 40,17 ·10*–*3 *Т* – 27,07 ·10 5 *Т* –2.

Рассчитывая изменение коэффициентов при соответствующих переменных, найдем значение Δ*СP*. Найдем значение Δ*Н*500:

Δ*а* = (130,29 + 30,00) – (2 · 7,34 + 46,99) = 98,62;

Δ*в* = [(40,17 + 10,71) – (2 · 125,00 + 34,31)] ·10*–* 3 = *–* 233,43·10*–*3;

Δ*с′* = [*–* 27,07 + 0,33) – (2 ∙ 13,38 – 11,30] 105 = *–* 42,20·105.

Δ*Н*500 = *–* 39,59 ·103 + (98,62 *–* 233,43 ·10*–*3 *Т* – 42,20 ·105 *Т* –2) *dT* = *–* 39590 + 98,62 (500 *–* 298) *–* 233,43·10*–* 3/2 (5002*–* 2982) –

*–* 42,20 ·105  (1/298 – 1/500) = *–* 44203,82 Дж.

**Задача 2.** Строительную известь получают путем обжига горных пород – мела, известняка и др. Рассчитайте тепловой эффект реакции разложения кальцита СаСО3, исходя из известных термодинамических данных в интервале температур 298….1400 К. Постройте график зависимости .

*Решение*. Необходимые данные возьмем из справочника и представим в виде табл. 1.1.

*Таблица 1.1*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | Дж/моль | Коэффициент, Дж / моль | | |
|  |  |  |
| СаСОз | *–*1206,00 | 104,50 | 21,92 | *–*25,94 |
| СаО | *–* 635,10 | 49,63 | 4,52 | *–*6,95 |
| СО2 | *–*393,51 | 44,14 | 9,01 | *–* 8,52 |

Определим тепловой эффект реакции при *Т* = 298 К.



+1206,0) ⋅ 103 = 177,39 ⋅ 103 Дж/моль

Вычислим  реакции:



Используя уравнение Кирхгоффа, находим

;



Подставляя в полученное уравнение зависимости  температуру с шагом 100К, находим  и строим график для данной реакции.

**Задача 3.** Вычислите энтропию кальцита CaCO3 при *Т* = 1000 К.

*Решение*. Используем уравнение



Выписываем необходимые справочные данные

 Дж/моль⋅К.

Находим



После интегрирования получим



+ 5,18 = 222,58 Дж/моль⋅К.

**Задача 4.** Определите изменение энтропии 2 г воды при изменении температуры 0 ... +150°С и давлении  Па, если скрытая удельная теплота парообразования  кДж/г, молярная теплоемкость пара при = const  Дж/(моль⋅К), а теплоемкость жидкой воды  Дж/(моль⋅К).

*Решение*. Данный процесс состоит из трех стадий.

1. Нагрев жидкой воды 0 ... +100 °С



2. Переход жидкой воды в пар при 100 °С

 Дж/⋅К.

3. Нагрев водяного пара +100 ... +150 °С

 Дж/⋅К.

Общий прирост энтропии составит:  Дж/К.

**Задача 5.** Докажите, осуществима ли реакция образования СаСО3 из СаО и СО2 при *Т* = 500 К.

*Решение*. Чтобы ответить на вопрос задачи, необходимо рассчитать ΔG500 данной реакции:



Изменение энтальпии находят по уравнению Кирхгофа



 определяют, исходя из справочных данных. В результате:

 Дж/моль,





= – 175,95 ⋅ 103 Дж/моль,

Находим ΔS500 по уравнению



 –160,4 Дж/моль⋅К;

 Дж/моль⋅К;

 Дж/моль.

Так как ΔG500 < 0, то при Т = 500 К данная реакция осуществима.

Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** С шагом 200 К рассчитайте в интервале температур 298…1400 К тепловые эффекты реакций, протекающих при производстве сырья и строительных материалов (табл. 1.2). Постройте график зависимости  и .

*Таблица 1.2*

|  |  |
| --- | --- |
| Вариант | Реакция |
| 1 | CaO + SiO2 = CaO ⋅ SiO2 |
| 2 | CaCO3 + SiO2 = CaO ⋅ SiO2 + CO2 |
| 3 | 2CaCO3 + SiO2 = 2CaO ⋅ SiO2 + 2CO2 |
| 4 | 3CaCO3 + SiO2 = 3CaO ⋅ SiO2 + 3CO2 |
| 5 | CaSO4 + SiO2 = CaO ⋅ SiO2 + SO2 + ½ О2 |
| 6 | MgCO3 + SiO2 = MgO ⋅ SiO2 + CO2 |
| 7 | 2CaO + SiO2 = 2CaO ⋅ SiO2 |
| 8 | 3CaO + SiO2 = 3CaO ⋅ SiO2 |
| 9 | 2CaO + Fe2O3 = 2CaO ⋅ Fe2Oз |
| 10 | 2CaO + CaO ⋅ Al2O3 = 3CaO ⋅ Al2O3 |

**Задача 2.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании (охлаждении) в интервале температур от *T*1 до *T*2 при постоянном давлении *g* кг вещества (табл. 1.3). Используйте необходимые справочные данные.

##### Таблица 1.3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Вещество | кг | *Т*1 | *Т*2 |
| 1 | Н2О (вода) | 45 | 421 | 223 |
| 2 | CaSO4 (сульфат кальция, ангидрит) | 40 | 193 | 673 |
| 3 | MgCO3 (карбонат магния, магнезит) | 80 | 323 | 373 |
| 4 | NaNO3 (нитрат натрия, селитра) | 8 | 423 | 223 |
| 5 | NaOH (гидроксид натрия, каустик) | 50 | 373 | 143 |
| 6 | Na2SiO3 (силикат натрия, стекло) | 10 | 173 | 573 |
| 7 | SiO2 (диоксид кремния, α-кварц) | 50 | 143 | 323 |
| 8 | SiO2 (диоксид кремния, α-тридимит) | 2,0 | 383 | 273 |
| 9 | C10H8 нафталин | 25 | 328 | 523 |
| 10 | CO2 диоксид углерода | 15 | 193 | 393 |

**Задача 3.** Рассчитайте значения Δ*H*, Δ*U*, Δ*S*, Δ*G* для следующих процессов (табл. 1.4):

*Таблица 1.4*

|  |  |
| --- | --- |
| Вариант | Процесс, условия протекания |
| 1 | H2O (ж, 273К, *Р* = 1,01⋅105Па) → H2O (т, 273К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 2 | H2O (ж, 273К, *Р* = 1,01⋅105Па) → H2O (т, 263К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 3 | H2O (ж, 273К, *Р* = 1,01⋅105Па) → H2O (ж, 293К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 4 | H2O (ж, 298К,*Р* = 1,01⋅105Па) → H2O (ж, 373К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 5 | H2O (ж, 373К, *Р* = 1,01⋅105Па) → H2O (г, 373К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 6 | C6H6 (бензол, ж, 353К, *Р* = 1,01⋅105Па) → C6H6 (г, 353К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 7 | C2H2 (ацетилен, г, 353К, *Р*= 1,01⋅105Па) → C2H2 (г, 853К, *Р* = 2,02⋅105Па) |
| 8 | C7H8 (толуол, ж, 283К, *Р* = 1,01⋅105Па) → C7H8 (г,553К, *Р* = 1,01⋅105Па) |
| 9 | C6H6О3 (флороглюцин, кр, 273К, *Р* = 2,02 ⋅105Па) →  → C6H6О3 (ж, 573К, *Р* = 1,01 ⋅105Па) |
| 10 | C2H4 (этилен, ж, 150К, *Р* = 1,01⋅105Па) → C2H4 (г, 253К, *Р* = 1,01⋅105Па) |

**Задача 4.** Докажите, осуществима ли данная реакция (табл. 1.5) при стандартном давлении *P* = 1,01·105 Па и температуре *Т*.

*Таблица 1.5*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вариант | Реакция | *Т*, К |
| 1 | MgO + H2 = H2O(ж) + Mg(т) | 1100 |
| 2 | Na2SiO3 + CO2 + 2H2O = Na2СO3 + Si(OН)4 | 500 |
| 3 | H2 + CO2 = CO + H2O | 400 |
| 4 | CH4 + CO2 = 2CO + 2H2 | 763 |
| 5 | CaSO4 = CaO + SO2 + 1/2O2 | 400 |
| 6 | Na2CO3 + SiO2 = 2Na2О ⋅SiO2 + 2CO2 | 523 |
| 7 | 2Na2SO4 + SiO2 = 2Na2О ⋅SiO2 + 2SO2 + O2 | 623 |
| 8 | Na2CO3 = Na2O + CO2 | 700 |
| 9 | Na2SO4 = Na2O + SO2 + 1/2O2 | 763 |
| 10 | K2CO3 + SiO2 = K2SiO3 + CO2 | 563 |

# 1.13. Лабораторные работы

## **Работа 1. Определение средней теплоемкости твердых тел**

## **методом смешения**

*Цель работы*: методом смешения определить теплоемкость строительных материалов (мела, гипса, извести, цемента).

*Приборы, посуда, реактивы*: сосуд Дьюара с изотермической оболочкой (можно использовать термос на 500 мл); выпрямитель, термометр с делениями до 0,1 °С, электронагреватель (можно бытовой кипятильник), пробирка с кожухом, химический термометр, термостат, дистиллированная вода, исследуемый строительный материал.

*Порядок выполнения работы*.Термодинамические исследования, связанные с тепловыми эффектами процессов, ведут в калориметрах. Для этого вводят понятие о теплоемкости калориметра *С*К или тепловой константе калориметра *K* (*С*К = *K*).Тепловую константу калориметра определяют в предварительном опыте, например, по количеству теплоты, подведенной к калориметру, выделяемой электрическим нагревателем. Собирают калориметр (рис.1.4). В калориметр наливают 200 мл воды, закрывают крышкой, в отверстие крышки вставляют термометр Бекмана, мешалку и нагреватель с известным сопротивлением *R*. Электрический нагреватель присоединяют к источнику питания.

Рис. 1.4. Калориметр:

*1* – стакан; *2* – изотермическая оболочка; *3* – подставка; *4* – крышка; *5* – термометр Бекмана; *6* – мешалка; *7* – нагреватель

*4*

*2*

*1*

*5*

*3*

*7*

*6*

Опыт делится на три периода, неразрывно следующих друг за другом. В первом периоде при непрерывном перемешивании воды записывают показания термометра через каждые 30 с. Делают 10 отсчетов.

Рис. 1.5. График зависимости температуры от времени: *АВ* – начальный период; *ВС* – главный период; *СД* – заключительный период;

*ЕF* – значение истинного изменения

температуры

*m*

*K*

*A*

*B*

*F*

*P*

*e*

*E*

*t °*

*C*

*D*

Второй период заключается в том, что после десятого измерения температуры включают источник питания и подают ток на нагреватель. При перемешивании воды продолжают измерения температуры через каждые 30 с в течение 5 мин. (т.е. еще 10 измерений).

τ, с

Третий, заключительный период состоит в том, что после десятого измерения во втором периоде выключают нагреватель и при перемешивании так же делают еще 10 измерений температуры.

В результате непрерывных измерений получают 30 значений температуры. По этим данным строят график *Т* = *f* (τ) (рис. 1.5).

Чтобы определить действительное изменение температуры Δ*Т*, продолжают линии *АВ* и *СD* до пересечения с вертикальной прямой *FЕ*, лежащей между *В* и *С*. Для этого точки *m* и *n*, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода наносят на ось ординат. Через середину отрезка *mn* проводят линию *КР*.

Через точку *е*, найденную пересечением кривой *ВС* и *КР*, проводят вертикальную прямую. Величина отрезка *ЕF* будет соответствовать действительному изменению температуры системы, т.е. такому изменению, которое сопровождало бы исследуемый процесс в условиях, исключающих обмен теплом с окружающей средой. Рассчитывают тепловую константу калориметра по уравнению

,

где *I* – сила тока; *U* – напряжение; τ – время прохождения тока через нагреватель.

Для определения тепловой константы пробирки *k*, в которой будет находиться исследуемый объект, в нее помещают дистиллированную воду с точно отмеренным объемом (5 – 7 мл) и закрывают пробкой.

Пробирку с водой погружают в кожух термостата, нагретого до 50°С, и выдерживают в нем не менее 40 мин.

В калориметре устанавливают начальную температуру предыдущего опыта. После того, как все подготовлено, включают секундомер и производят измерение температуры калориметра через каждые 30 с. После десятого отсчета быстро, чтобы она не охладилась, вытаскивают из термостата с температурой 50°С пробирку с водой и погружают в калориметр, не прерывая запись показаний термометра Бекмана, делают еще 15 – 20 отсчетов температуры.

При смешивании соприкасаются два тела с разными массами, разными теплоемкостями и разными температурами. При этом происходит выравнивание температур этих тел. Если теплоемкость одного из них известна, то, определив изменение температуры каждого тела в процессе выравнивания тепмератур, можно рассчитать неизвестную теплоемкость по уравнению теплового баланса (количество тепла, отданное исследуемым телом, равно количеству теплоты, принятой другим телом) Дж/⋅К.

; 

В этих уравнениях: *m* – масса воды в пробирке; *C* – теплоемкость воды; Δ*t*2 – изменение температуры пробирки от 50°С до конечной температуры калориметра; Δ*t*1 – изменение температуры калориметра при внесении пробирки. Значение Δ*t*1 определяют графически. Величину *k* вычисляют по уравнению теплового баланса.

Определение средней теплоемкости твердого веществапроводят так же, как и определение тепловой константы пробирки *k*, только вместо воды в пробирку помещают исследуемое вещество (в таком же объеме, как в предыдущем опыте воду). Предварительно взвесив пустую пробирку, взвешивают ее с исследуемым веществом. Нагревают пробирку с веществом в термостате до 50 °С, затем переносят в калориметр, где

фиксируют изменение температуры, как и в предыдущем опыте. Рассчитывают теплоемкость по уравнениям:

; ,

где Δ*t*3 – изменение температуры пробирки с веществом.

*Требования к отчету*.Отчет должен содержать цель работы, описание порядка выполнения работы, графики зависимости *Т* = *f* (τ) калориметра для трех опытов, выводы о величине теплоемкости исследуемого материала.

**Работа 2. Определение удельной теплоты**

**гидратации вяжущего**

*Цель работы*: определить удельную теплоту гидратации вяжущего в зависимости от минерального состава и условий гидратации.

*Приборы, посуда, реактивы*: калориметр (сосуд Дьюара), термометр с ценой деления 0,1 ... 0,05 °С, весы, негидратированный цемент, це-

ментный камень, раствор соляной кислоты с концентрацией 6 моль/л.

*Порядок выполнения работы*. Портландцемент состоит из различных соединений, которые реагируют с водой и обусловливают его схватывание и твердение. Ввиду многообразия и сложности процессов гидратации и растворения клинкерных материалов непосредственно определить теплоту гидратации нельзя. Однако, используя закон Гесса, можно косвенно определить теплоту гидратации вяжущего, например, растворяя в кислоте гидратированный и негидратированный цемент. Разница между тепловыми эффектами этих процессов дает теплоту гидратации.

Теплоемкость калориметра *K* определяют по теплоте растворения оксида цинка (ZnO) в соляной кислоте:

ZnO + 2HCl = ZnCl2 + H2O + *Q*раств

В калориметр наливают 100 мл раствора НСl, закрывают крышкой с отверстиями, в которые вставлены термометр и мешалка. Берут навеску оксида цинка около 1 г. Определяют температуру *t*1 соляной кислоты, засыпают оксид цинка в кислоту и снова закрывают калориметр крышкой. При помешивании раствора наблюдают за температурой и записывают максимальную температуру в калориметре *t*2.

Расчет величины *K* проводят по формуле

,

где *m*1 – масса навески ZnO; 1106,0– удельная теплота растворения ZnO.

Аналогично определяют теплоту растворения негидратированного цемента. Навеску 1 г прокаленного цемента помещают в сосуд Дьюара, содержащий 100 мл раствора HCl, предварительно измерив температуру *t*3 соляной кислоты в калориметре. Перемешивая раствор, через 1–2 мин записывают установившееся значение температуры *t*4.

Удельную теплоту растворения негидратированного цемента рассчитывают по формуле

,

где *m*2 – масса навески гидратированного цемента; *K* – теплоемкость калориметра.

Удельную теплоту растворения цементного камня (или гидратированного цемента) *q*2 определяют таким же способом, как и величину *q*1.

Для приготовления цементного камня берут 100 г цемента известного состава, смешивают с дистиллированной водой в отношении вода/цемент 0,3 – 0,5 Полученное цементное тесто помещают в пробирки и оставляют на требуемый срок твердения 7, 14, 28 сут. Пробирки закрывают пробками, чтобы предотвратить карбонизацию гидратирующегося цемента, так как поглощение 1 % углекислого газа цементным раствором изменяет величину теплоты гидратации на 24 Дж/г.

Полученный цементный камень растирают в порошок в фарфоровой ступке, берут навеску около 1 г, определяют теплоту его растворения *q*2 в растворе НСl, как описано выше. Расчет величины *q*2  ведут по уравнению

,

где *t*5 – температура раствора HCl до помещения в него навески цементного камня; *t*6 – температура раствора после растворения в соляной кислоте цементного камня; *m*3 – масса навески гидратированного цемента.

Удельную теплоту гидратации *Q* определяют по формуле

*Q = q*1 – *q*2.

Полученные значения *Q* сравнивают с табличными значениями (табл. 1.6).

*Таблица 1.6.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Минерал | Теплота растворения, Дж/г | Теплота гидратации, Дж/г |
| 3CaO·SiO2 | 2642 – 2671 | 502 |
| β – 2CaO·SiO2 | 2453 – 2391 | 259 |
| γ – 2CaO·SiO2 | 2327 | - |
| 5Ca O·3Al2O3 | 3035 | - |
| 3Ca O·Al2O3 | 3274 – 3340 | 865,3 |
| 4Ca O·Al2O3 ·Fe2O3 | 2452 – 2774 | 397,1 |
| Ca O | 3490 – 3544 | 1166 |
| Mg O | 3659 – 3662 | 848,3 |
| CaSO4·0,5H2O | - | 192,3 |
| CaSO4 | - | 142,1 |

По данным таблицы и опыта предполагают минералогический состав цемента.

*Требования к отчету*.Отчет должен содержать описание цели работы, краткое описание порядка выполнения работы, выводы о величине теплоты гидратации и составе исследуемого соединения.

**2. Фазовые равновесия. Растворы**

**2.1. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса**

Термодинамическая система может быть образована одной или несколькими фазами.

Термодинамические процессы могут сопровождаться фазовыми превращениями: кристаллизацией, плавлением, испарением, возгонкой, конденсацией, модификационными переходами и др.

*Фазой* называется совокупность гомогенных частей системы, т.е. одинаковых по физическим и химическим свойствам и ограниченных от других частей поверхностью раздела. Жидкие и твердые фазы называют конденсированными.

Система, состоящая из одной фазы, называется *гомогенной,* система, состоящая из двух и более фаз, – *гетерогенной.*

Индивидуальные химические вещества, образующие систему, называются *компонентами.*

Наименьшее число компонентов, необходимых и достаточных для образования всех фаз системы, называется *числом независимых компонентов*.

При определенных условиях между фазами в системе устанавливается равновесие. Условием фазового равновесия является равенство химических потенциалов всех компонентов во всех фазах:



При нарушении равновесия компонент из фазы с большим значением химического потенциала μ переходит в фазу с его меньшим значением до тех пор, пока значения химических потенциалов компонента в обеих фазах не сравняются

Для систем из сконденсированных фаз условием фазового равновесия является равенство парциальных давлений насыщенного пара каждого компонента над всеми фазами.

Для гетерогенных систем, в которых идут переходы веществ из одной фазы в другую (агрегатные превращения, растворение, химические реакции), применяют правило фаз Гиббса. Математическое выражение этого правила таково:

*С =* К *–* Ф *+ п,*

где *С* – число степеней свободы; К – число компонентов; Ф – число фаз; *n* – число параметров, влияющих на состояние системы, чаще давление и температура (*n* *=*  2), или для сконденсированных фаз это может быть только температура (*n* *=*  1). Если в системе есть газовая фаза, то важным параметром является и объем системы. Тогда *n* *=* 3.

*Число степеней свободы (С) – это число независимых параметров, которые можно произвольно менять в определенных пределах, чтобы при этом число и природа фаз не изменились.*

Число степеней свободы растет с ростом числа компонентов и снижается с ростом числа фаз.

Возьмем в качестве примера воду при температуре 50 ... 60°С. Система в этих условиях состоит из одного компонента и имеет одну фазу – жидкую. Число степеней свободы равно двум

*С* *=* 1 – 1 + 2 *=* 2.

Значит, можно независимо менять два параметра (давление и температуру) до определенных значений. При этом система будет оставаться однофазной.

Возьмем воду при температуре 100°С и давлении 1,013·105 Па. В этих условиях сосуществуют две фазы – жидкая и газообразная:

*С* *=* 1 – 2 + 2 *=*  1.

Система одновариантна. Можно изменить только один параметр системы – или давление, или температуру, чтобы при этом не нарушить равновесие двух фаз. Второй параметр должен меняться в зависимости от первого.

**2.2. Уравнение Клаузиуса** **–** **Клапейрона**

Закономерности фазовых превращений в однокомпонентных системах описывает уравнение Клаузиуса – Клапейрона.

Учитывая, что  *dG =* – *SdT + VdP*, а для одного моля вещества *,* можно написать

*d*= – *SdT + VdP*.

Если система находится в равновесии, то *d*= *d*, т.е. химический потенциал компонента в одной фазе равен химическому потенциалу этого компонента во второй фазе. Отсюда

– *S*(1) *dT + V*(1) *dP* = –  *S*(2*) dT + V*(2) *dP*.

*S*(2*) dT* – *S*(1) *dT* = *V*(2) *dP* – *V*(1) *dP.*

Преобразуем уравнение и получим



Для обратимых изотермических переходов  тогда



Получено уравнение Клаузиуса – Клапейрона. Это уравнение позволяет рассчитать взаимосвязь давления и температуры, при которых фазы будут оставаться в равновесии.

Для большинства веществ объем жидкой фазы больше объема твердой фазы, т.е. при плавлении вещества Δ*V* > 0. В этом случае **. Значит, повышение температуры должно сопровождаться повышением давления, чтобы не нарушилось равновесие фаз. Для некоторых веществ, в том числе для воды, Δ*V <* 0и *<* 0. Следовательно, при повышении давления плавление будет идти при более низких температурах. Плавление льда сопровождается уменьшением объема образующейся жидкой фазы почти на 10%. Это объясняют тем, что молекулы жидкой фазы воды при температуре, близкой к точке плавления, имеют более плотную упаковку, чем молекулы твердой фазы.

Для процессов возгонки, испарения уравнение можно преобразовать. Примем Δ*V = V*г – *V*ж ≈ *V*г, а , тогда уравнение примет следующий вид:



Так как исп, *R,T* – величины положительные, то . С ростом температуры давление насыщенного пара всегда увеличивается.

В расчетах чаще применяют интегральную форму уравнения. Интегрируя последнее уравнение в пределах от *Р*1 до *Р*2 и от *Т*1 до *Т*2, получим уравнение для расчета:

**

**2.3. Однокомпонентные системы**

*Однокомпонентными* называют системы, состоящие из одного компонента, который может существовать в разных агрегатных состояниях. Будем считать, что влияние на систему оказывают два параметра – давление *Р* и температура *Т*. Для таких систем число степеней свободы

*С* = 1 – Ф + 2. Число степеней свободы не может быть меньше нуля, поэтому максимальное число фаз, одновременно находящихся в равновесии, равно трем (*С* = 3 – Ф). Система не может иметь меньше одной фазы, поэтому наибольшее число термодинамических степеней свободы – два. Диаграммы таких систем двумерны. Примером может служить диаграмма состояния воды (рис. 2.1).

Кривая *ОС* (рис. 2.1) показывает зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры. Кривая *ОВ* – зависимость температуры замерзания воды от давления. Кривая *ОА* зависимость давления насыщенного пара надо льдом от температуры.

*А*

*В*

## P

## N

## O

## K

*М*

*L*

*Жд*

*T*м

*ТL*

*T*

*С*

Рис. 2.1. Диаграмма состояния воды

Любая точка на указанных кривых (кроме *О*) дает сочетание параметров *P* и *Т,* при которых одновременно могут сосуществовать две фазы. Эти кривые можно получить экспериментально или рассчитать по уравнению Клаузиуса – Клапейрона. В соответствии с правилом фаз Гиббса для любой точки на кривых *С* = 1 – 2 + 2 = 1, т.е. произвольно можно менять только один параметр, а второй меняется в зависимости от первого по уравнению Клаузиуса – Клапейрона.

Любая точка между кривыми характеризует однофазное состояние системы (*K , L, M*). Число степеней свободы системы для данных точек равно двум (*С* = 1 – 1 + 2 = 2). Можно независимо менять два параметра.

Возьмем точку *К*. Эта точка находится в области, характеризующей жидкое состояние системы. Система однофазна, *С* = 2. При снижении давления система будет оставаться однофазной. Но при давлении, соответствующем точке *N*,образуется вторая фаза – пар, *С* = 1. При дальнейшем снижении давления при той же температуре (*TL*) жидкая фаза исчезает, система будет образована только газовой фазой.

Возьмем точку *L.* Она находится в области, характеризующей газовую фазу. Система однофазна, *С* = 2. Фазовый состав системы не изменится при снижении температуры до *TL* (*P* = const). При температуре *TL* в системе образуется вторая фаза – жидкая. При дальнейшем снижении температуры исчезнет газовая фаза, система будет иметь одну жидкую фазу. При снижении температуры ниже *T*мисчезнет жидкая фаза. В системе будет только твердая фаза.

Если при постоянном давлении будем снижать температуру системы, характеризуемой точкой *М*, то при температуре *Т*м установится равновесие между паром и твердой фазой. При дальнейшем снижении температуры пар превратится в твердую фазу. Жидкая фаза при таком давлении не образуется.

Точка *О* на диаграмме характеризует равновесие трех фаз, *С* = 0. Система безвариантна, т.е. невозможно найти другие условия, кроме данных, чтобы одновременно сосуществовали три фазы. Для воды такими условиями будут *Т* = 273,1576 К, *Р* = 6,1 гПа.

При обычных условиях плотность льда меньше, чем воды. С повышением давления температура плавления льда снижается (кривая *ОВ*). Однако при высоких давлениях структура льда меняется, он становится более плотным (рис. 2.2). Существует шесть модификаций льда, отличающихся строением. При изменении давления и температуры одна форма льда может переходить в другую. Такие превращения называются *модификационными*. Модификации льда III – IY имеют большую плотность, чем вода. При повышении давления температура плавления этих модификаций льда также возрастает. На представленной диаграмме имеется семь тройных точек, где система безвариантная, число степеней свободы С = 0.

Модификационные превращения – достаточно распространенное явление среди минералов. Различают обратимые (*энантиотропные*) и необратимые (*монотропные*) модификационные превращения.

Рис.2.2. Диаграмма состояния воды при высоких давлениях

*4000*

*600*

*400*

*200*

*0*

*220*

*240*

*260*

*280*

*I*

*II*

*VI*

*VII*

*Вода*

*355 K*

*2200 МПа*

*III*

*V*

*465 К*

*3900 МПа*

*P,МПа*

*T, K*

Энантиотропные превращения характерны для одного из наиболее широко распространенных в природе и применяемых в строительной практике соединений – кремнезема (SiO2).. Диаграмма состояния SiO2 в области температур, обычно встречающихся в природе и в производственных условиях, представлена на рис. 2.3.

β-*трид.*

*Стекло*

163

α-*кристобалит*

*Расплав*

α-*тридимит*

α-*кварц*

β-*кварц*

γ-*трид.*

*P*

*T˚C*

120

1728

575

230

870

1470

β-*крист*.

Рис. 2.3. Диаграмма состояния SiO2 (по К. Феннеру)

Свободный кремнезем встречается в природе в виде минерала кварца. Его кристаллы представляют собой шестигранные призмы с шестигранными пирамидами на основаниях. При нагревании до температуры 575 °С кварц из β-модификации будет переходить в α-модификацию, увеличиваясь при этом в объеме на 1,5%. При температуре выше 870 °С происходит значительная перестройка кристаллов и сильное увеличение объема и уменьшение плотности минерала. Образуется модификация – тридимит, кристаллическая структура которого представлена тонкими шестигранными пластинками. При температуре выше 1470 °С устойчивой является модификация *кристобалит* (рис. 2.3). Такие явления следует учитывать при высокотемпературных процессах производства строительных материалов и изделий, например динасового кирпича.

При охлаждении кристобалита ниже температуры 1470 °С давление паров над ним (пунктирная кривая) будет выше, чем над тридимитом (сплошная кривая). Следовательно, ниже 1470 °С кристобалит неустойчив, метастабилен, со временем произойдет обратный переход кристобалита в более устойчивую модификацию (в интервале температур 870 ... 1470 °С в тридимит). Кристобалит можно переохладить ниже температуры 230 °С, *α-*кристобалит перейдет в более устойчивый в этих условиях β-кристобалит. Но и β-кристобалит при этой температуре неустойчив, со временем он превратится в другую модификацию.

При охлаждении тридимита ниже 840 °С давление паров над ним (пунктирная кривая) будет выше, чем над кварцем. Тридимит будет превращаться в более устойчивый при низких температурах кварц.

Превращения α ↔ β ↔ γ-модификации сопровождаются незначительными структурными изменениями. Превращения главных модификаций α-кварц ↔ α-тридимит ↔ α-кристобалит связаны со значительной перестройкой структуры, идут намного медленней.

Расплав SiO2 можно переохладить ниже температуры 1000 °С. При этом образуется кварцевое стекло, твердая метастабильная форма, практически не способная превратиться в кристаллическую форму.

При монотропных превращениях возможен переход одной модификации в другую, обратный переход невозможен. Примером монотропных превращений может служить переход глинозема (γ-Al2O3) в корунд (α-Al2O3). Общий вид диаграммы таких переходов представлен на рис.2.4.

Как видно из рис. 2.4, при нагревании α-формы до температуры *Т*′пл  произойдет плавление вещества. При медленном охлаждении расплава ниже *Т*′пл будет кристаллизоваться α-форма, которая никогда не перейдет в β-форму. Если расплав быстро переохладить до температуры *Т"*пл, образуются кристаллы метастабильной β-формы. Через определенное время произойдет переход β-формы в α-форму.

β

α

ж

ж

β

α

*Р*

*Т*

*Т*’’пл

*Т*’пл

*Т*пр

Рис. 2.4. Диаграмма монотропного превращения

Монотропные переходы метастабильных форм в стабильные протекают во всей области температур существования стабильной формы.

Существуют разные способы регулирования полиморфных превращений. Для некоторых веществ, при быстром охлаждении значительно ниже температуры полиморфного превращения, можно стабилизировать на сколь угодно долгое время метастабильную модификацию. Такой процесс называют закалкой. Этот процесс объясняется тем, что при снижении температуры подвижность атомов в структуре значительно снижается, и полиморфное превращение становится бесконечно долгим.

При получении цементов возможен переход минерала 2СаО∙ SiO2 в стабильную γ-форму, которая не склонна взаимодействовать с водой и твердеть. Такой процесс не желателен. При введении примесей щелочных металлов образуются твердые растворы и стабилизируются метастабильные α-, α΄-, β-формы минерала 2СаО∙ SiO2, что улучшает свойства цемента.

**2.4. Двухкомпонентные системы с простой эвтектикой**

*Двухкомпонентные* системы могут давать несколько видов диаграмм в зависимости от свойств обоих компонентов. Диаграммы получают опытным путем, по их кривым с достаточной для технологической практики точностью предсказывают поведение системы. Фазовый состав таких систем, кроме давления и температуры, зависит еще и от со-

отношения компонентов. Для таких систем согласно правилу фаз Гиббса диаграммы должны быть трехмерными ( *С* = 4 – 1), объемными.

Схема простейшей объемной диаграммы в координатах температура, состав, давление приведена на рис. 2.5.

*T′B*

*T′B*(г)

*B*

*TA*

*TA*(г)

*A*

состав

*P*

*E*

*TB*

*T*′*A*

*K*

*K*′

*T′A*(г)

*T*B(г)

*E*′

Рис. 2.5. Схема объемной диаграммы состояния

двухкомпонентной системы с эвтектикой

Любая точка внутри диаграммы – это сочетание трех параметров системы. Точка выше поверхности *ТА,Е,ТВ,Т'B,Е',Т'А* характеризует систему, представленную только жидкой фазой. Если систему нагреть до высокой температуры, то жидкая фаза перейдет в газообразную. Сочетание параметров выше поверхности *ТА*(г),*К,ТВ*(г),*Т'B*(г),*К',Т'А*(г) характеризует систему, состоящую только из газовой фазы.

Если рассматривать систему при постоянном давлении (*Р* = const), то можно ограничиться диаграммой в координатах температура, состав, т. е. плоской двумерной диаграммой. Схема такой диаграммы представлена на рис. 2.6. Такие диаграммы анализировать проще.

Пользуясь диаграммой, проведем анализ поведения системы при температурах, когда в равновесии находятся сконденсированные фазы.

Для анализа таких диаграмм применимо правило фаз Гиббса, учитывающее влияние одного внешнего параметра (*С* = К – Ф + 1).

Рассмотрим подробнее диаграмму, которую можно получить для смеси двух компонентов, не образующих между собой химического соединения (рис. 2.7).

*TB*(г)

*TB*

*T*

*В, %*

*TA*

*TA*(г)

*T*

*А, %*

Рис. 2.6. Схема двумерной диаграммы состояния

двухкомпонентной системы с эвтектикой

На диаграмме кривая *ТАЕ* характеризует равновесие между жидкостью и кристаллами вещества *А*. Кривая *ТВЕ* – равновесие между жидкостью и кристаллами вещества *В.* Выше этих линий находится область существования жидкой фазы. Эти линии называют линиями *ликвидуса.*

*Ув*

*в*1

*УЕ*

*УМ*

*УL*

*M*

*L*

*Т*

*ТА*

*c*0

*А,%*

*а*0

*а*2

*в*2

*в*0

*Е*

*F*

*G*

*TВ*

*В,%*

*ТЕ*

*Та*

*Тв*

*ТЕ*

*Та*

*Тс*

Рис. 2.7. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

с простой эвтектикой

Точка *Е* – *точка эвтектики*. Она характеризует равновесие трех фаз. Каждая точка на прямой *F – G* (кроме точки *Е)* показывает равновесие между твердой эвтектикой и кристаллами *А* или В.

Прямая *F –* *G* – называется линией *солидуса*. Ниже этой прямой существуют только твердые фазы.

Области диаграммы, расположенные между линиями солидуса и ликвидуса *–* это области сосуществования твердой и жидкой фаз.

Возьмем на диаграмме фигуративную точку *М*, т.е. точку с определенным составом для определенной температуры. Точка расположена выше линий ликвидуса, т.е. при таком сочетании состава и температуры система имеет одну фазу – жидкую, *С* = 2. Можно произвольно менять и состав и температуру, при этом число фаз не изменится.

При снижении температуры до *Та* (точка *а*0) в системе появляются первые кристаллы вещества *А* (появляется твердая фаза), *С* = 1. Если продолжить снижать температуру, то из жидкой фазы будут и далее выпадать кристаллы вещества *А*, масса твердой фазы будет увеличиваться*.* Масса жидкой фазы будет снижаться, ее состав будет меняться, в нем будет уменьшаться содержание вещества *А* и относительно увеличиваться содержание вещества *В*. При снижении температуры до *Тв* (точка *в*0) состав жидкой фазы будет меняться по линии ликвидуса от точки *а*0до точки *в*1 и при температуре *Тв* будет иметь состав *Ув*.

Пользуясь диаграммой, можно найти массовое соотношение равновесных фаз. Для этого применяют *правило рычага*:



т.е. массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит изотерму *в*2 *в*0 *в*1  фигуративная точка *М*. Другими словами, массе выпавших кристаллов при *Тв* будет соответствовать величина отрезка *в*1*– в*0 , а массе жидкой фазы *–* величина отрезка *в*0 *– в*2*.*

При дальнейшем снижении температуры будет увеличиваться масса твердой фазы и снижаться масса жидкой фазы. Состав жидкой фазы будет меняться до точки *Е* (до состава *УЕ*). Состав *УЕ* называют *эвтектическим* *составом*, температуру *ТЕ* *– эвтектической температурой*, а точку *Е –* *точкой эвтектики*. Эта точка характеризует такое состояние системы, при котором в равновесии находятся три фазы *–* жидкость состава *УЕ* , твердое вещество *А* и твердое вещество *В*. Число степеней свободы *С* = 0, т.е. система безвариантная, при изменении либо состава, либо температуры исчезнет одна из трех фаз.

При снижении температуры ниже *ТЕ* из жидкой фазы не будут более выпадать кристаллы вещества *А*, а закристаллизуется сразу вся система.

Ниже температуры *ТЕ* (ниже линии солидуса) система имеет только твердые фазы. Компоненты данной системы в твердом виде не образуют соединений и растворов, поэтому одна твердая фаза образована веществом *А*, другая – веществом *В*.

При температуре *Тс* (точка *с*0) состав системы не изменится, она представлена твердыми фазами, соотношение между фазами соответствует начальному составу жидкой фазы *УМ.*

Если система будет иметь исходный состав, соответствующий точке *L*, (состав *УL*) т.е. будет больше вещества *В*, то при охлаждении системы ниже температуры *Та* будут выпадать кристаллы *В*. Состав жидкой фазы будет меняться по линии ликвидуса *ТвЕ* до эвтектического состава *УЕ*. В интервале температур *Та* – *ТЕ* в системе сосуществуют две фазы – жидкая и твердая, соотношение между ними можно найти по правилу рычага. Ниже температуры *ТЕ* система закристаллизуется и будет представлена двумя твердыми фазами.

Свойства систем с простой эвтектикой используют для очистки веществ от примесей. При охлаждении жидкого вещества, содержащего небольшое количество примесей, вначале кристаллизуется чистое вещество. Примеси, содержащиеся в последних порциях расплава, отделяют.

На этих свойствах основан метод *зонной плавки*, согласно которому очищаемое вещество помещают в длинную ванну или трубку, один конец которой нагревают до плавления вещества. Затем узкую зону плавления перемещают по длине трубки. За зоной кристаллизуется чистое вещество, а примеси концентрируются в расплаве и вместе с расплавленной зоной перемещаются к другому концу трубки.

**2.5. Двухкомпонентные системы, образующие**

**химические соединения**

Если взять и смешать два компонента, которые химически взаимодействуют друг с другом, то в зависимости от соотношения исходных веществ *А* и *В* система может состоять либо из *А* и *АВ*, либо из *АВ* и *В,* либо только из *АВ*. Если мы возьмем вещества *А* больше, чем нужно для стехиометрического взаимодействия с *В*, то система будет состоять из *А* и *АВ*. На диаграмме *–* это ее левая часть (рис.2.8).

Правая часть при таком соотношении *А* и *В* не существует. Состав системы определяется соотношением *А* и *АВ*. Ведем анализ только левой части, подобно тому, как вели анализ диаграмм с простой эвтектикой.

*Ув*

*УК*

*К*

*Т*

*ТА*

*А,%*

*а*0

*а*2

*в1*

*в*0

*TАВ*

*в*2

*Та*

*Тв*

*АВ*

*В,%*

*ТВ*

*Т*

Рис. 2.8. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

с химическим соединением, плавящимся без разложения

Возьмем на диаграмме фигуративную точку *К*. Система, характеризуемая этой точкой, однофазна. Этожидкость состава *УК.* Число степеней свободы системы *С* = 2.

При снижении температуры до *Та* в системе образуется вторая фаза – кристаллы *АВ.* Число степеней свободы системы *С* = К *–* Ф + 1 = 1. Снизим температуру до *Тв*. В системе накапливаются кристаллы *АВ*. Состав жидкой фазы меняется от точки *а*0 до точки *в*1 по линии ликвидуса, т.е. от состава *УК* до состава *Ув.*

По правилу рычага при этой температуре можно найти соотношение масс сосуществующих фаз:



Если мы возьмем больше вещества *В,* чем требуется для стехиометрического взаимодействия с *А*, то система будет состоять из *АВ* и *В*. На диаграмме *–* это правая часть. Левая часть в этом случае не существует. Ведем анализ по правой части.

Некоторые вещества образуют неустойчивые соединения *АВ*. При нагревании эти соединения распадаются на компоненты *А* и *В* при температуре ниже температуры плавления соединения *АВ*. Диаграммы таких систем представляют собой сочетание двух неполных диаграмм. Ниже температуры разложения *ТС* система может быть образована компонентами *А* и *АВ* или *В* и *АВ*. Выше температуры разложения *–* диаграмма системы из свободных *А* и *В.* Диаграмма системы, состоящей из компонентов *А* и *АВ* ниже температуры разложения, и свободных *А* и *В* выше температуры разложения дана на рис. 2.9.

Соединение *АВ* устойчиво при температуре ниже *ТС*, система состоит из *А* и *АВ*. Этой системе соответствует диаграмма, ограниченная точками *ТА , Е*, *С, D, G , AB*, *A*. Анализ состояния системы следует вести по этой диаграмме.

Возьмем фигуративную точку *L*. Система, характеризуемая этой точкой, имеет одну фазу – жидкую, состав этой фазы *УL* . Число степеней свободы *С* = 2. При снижении температуры до точки *в*0в системе появляются первые кристаллы вещества *АВ*. При дальнейшем снижении температуры идут процессы, аналогичные тем, что были рассмотрены для предыдущих диаграмм.

Выше температуры *ТС* система описывается другой диаграммой, часть которой ограничена точками *С*, *ТВ,*, *ТС*. Система состоит из веществ *А* и *В.* Соединение *АВ* выше *ТС* не существует.

*а*0

Рис. 2.9. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

с химическим соединением, плавящимся с разложением

*УС*

*УL*

*УМ AB*

*А,%*

*В,%*

*Тв*

*D*

*Т*

*ТА*

*F*

*E*

*G*

*в*2

*g*2

*a*2

*в*0

*L*

*C*

*M*

*g0*

*g*1

*Та*

*Тg*

*ТС*

*ТВВ*

Возьмем фигуративную точку *М*. Точка *М* представляет собой сочетание параметров системы, при котором система имеет одну фазу – жидкую, число степеней свободы *С* = 2. Состав жидкой фазы соответствует значению *УМ*.

Если температуру системы снизить до *Та* (точка *а*0), в системе появятся первые кристаллы вещества *В*. При дальнейшем снижении температуры кристаллы будут накапливаться, состав жидкой фазы будет меняться по линии ликвидуса от точки *а*0 до точки *С* (до значения *УС*). В течение этого процесса система двухфазна, *С* = 1. В точке *g*0 при *Тg* соотношение масс двух фаз можно определить по правилу рычага:



При температуре *ТС* появляются первые кристаллы соединения *АВ*, которое образуется при этой температуре из *А* и *В*. В равновесии находятся три фазы: расплав состава *УС,* ранее выпавшие кристаллы *В* и кристаллы *АВ*. Число степеней свободы *С* = 0, система безвариантная. Точка *С* называется *перитектической* точкой, температура *ТС* – *перитектической* *температурой*, состав *УС* – *перитектическим составом*.

Одновременно с появлением кристаллов *АВ* начинают растворяться в расплаве ранее выпавшие кристаллы *В*. При медленном отводе тепла температура системы не должна измениться, пока не растворятся все кристаллы *В*. Затем температура системы снизится, система станет двухфазной, состоящей из расплава веществ *А* и *АВ* и кристаллов *АВ*.

Дальнейший анализ ведем подобно тому, как вели для системы, характеризуемой точкой *L*.

На практике для построения диаграмм используют термический метод анализа. Это система экспериментальных способов определения температуры, при которой в равновесной системе меняется число и характер фаз. По кривым охлаждения или нагревания строятся диаграммы, позволяющие анализировать поведение системы в зависимости от температуры. Реальные диаграммы имеют, как правило, сложное строение, они могут содержать все типы рассмотренных выше диаграмм. При производстве строительных материалов важно знать поведение системы, образованной компонентами СаО и SiO2. Данные компоненты являются составляющими цементов, некоторых видов керамики и огнеупоров и т.д. Например, соединение 3СаО ∙ SiO2 (алит) является основным минералом портландцемента, в состав портландцемента входит также минерал 2СаО ∙ SiO2 (белит).

Диаграмма состояния системы СаО – SiO2 представлена на рис 2.10

Указанные компоненты могут образовывать ряд соединений: метасиликат кальция СаО ∙ SiO2  или СаSiO3, трехкальциевый дисиликат 3СаО ∙ 2SiO2 или Са3Si2O7, двухкальциевый силикат 2СаО ∙ SiO2 или Са2SiO4, трехкальциевый силикат 3СаО ∙ SiO2 или Са3SiO5.

СaO *+ ж*

α-СaSiO3*+ж*

*Тридимит +* α-СaSiO3

2 *ж*

α-Сa2SiO4*+ж*

*Жидкость (ж)*

0

СaO

Сa3SiO5 + *ж*

Сa3SiO5 +

+α-Сa2SiO4

Сa3SiO5 +

*+СaO*

α-Сa2SiO4+СaO

β-СaSiO3 +

+Сa3Si2O7

*2СaO·SiO2*

100

*Кристобалит*

*ж*

SiO2

α-Сa2SiO3+

Сa3Si2O7

*Тридимит* + β-СaSiO3

α *-Кварц +* β-СaSiO3

*3СaO·SiO2*

10

20

30

40

60

50

70

80

90

Сa3Si2O7+ α-Сa2SiO4

Сa3SiO5+α-Сa2SiO4

СaO·SiO2

3СaO·2SiO2

*% (мас.)*

1000

1200

1400

800

*T,˚C*

1600

1800

2000

2200

2400

2600

Рис. 2.10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

СаО – SiO2 (по данным Г. Ранкина и Ф. Райта)

Метасиликат кальция образует две модификации: до температуры 1125 °С устойчива β-СаО ∙ SiO2 (волластонит), выше этой температуры устойчива α-СаО ∙ SiO2 (псевдоволластонит). При температуре 1544 °С идет инконгруэнтное плавление метасиликата кальция.

Трехкальциевый дисиликат 3СаО ∙ 2SiO2 плавится при температуре 1464 °С, разлагаясь на жидкость, содержащую СаО и SiO2,и кристаллыα-2СаО ∙ SiO2.

Двухкальциевый силикат 2СаО ∙ SiO2 инконгруэнтно плавится при температуре 2130 °С, имеет сложный полиморфизм.

Трехкальциевый силикат ниже температуры 1250 °С разлагается в твердом состоянии на жидкость, содержащую 73,6 мас. % СаО и 26,4 мас. % SiO2, и на кристаллы СаО. Трехкальциевый силикат имеет шесть близких по структуре модификаций.

Для производства тонкой керамики и огнеупоров важное значение имеет поведение системы Al2O3 – SiO2 (рис.2.11).

*T,˚C*

2000

1900

1800

1700

1600

1500

100

90

80

50

60

70

20

30

40

10

0

1850˚

1910˚

*Муллит*

*( тв.р.)+*

*+*Al2O3

*Муллит*

*(тв.р.)+ж*

*Муллит + ж*

3:2

2:1

*Муллит (тв.р.)*

α- Al2O3+

*+ж*

*Кристобалит+муллит*

*Кристобалит*

+ *ж*

*1585˚*

*Жидкость (ж)*

Al2O3

SiO2

*% (мас.)*

*Муллит*

3Al2O3· 2SiO2

Рис. 2.11. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

Al2O3 – SiO2 (по Н.А. Торопову и Ф.Я. Галахову)

Как следует из диаграммы состояния системы, компоненты образуют одно соединение 3Al2O3 ∙ 2SiO2 (муллит), который плавится конгруэнтно при температуре 1910 °С. Муллит образует одну эвтектику с SiO2  при температуре 1585 °С и вторую эвтектику (в виде твердого раствора) с Al2O3 при температуре 1850 °С.

При высоких давлениях поведение системы будет иным, на диаграмме будет область существования соединения Al2O3 ∙ SiO2, распространенного в природе, образованного при воздействии высоких давлений и температур.

**2.6. Трехкомпонентные системы**

Для трехкомпонентных систем, на которые оказывают влияние только давление и температура, правило фаз Гиббса имеет следующий вид:

*С* = 5 – Ф.

Это значит, что в трехкомпонентной системе не может быть в равновесии больше пяти фаз, а наибольшее число термодинамических степеней свободы – четыре. Диаграммы систем – четырехмерны, что достаточно сложно для анализа. Поэтому диаграммы таких систем строят, принимая, что система находится при постоянном давлении. В этом случае получается трехмерная пространственная диаграмма, представ-

ляющая собой трехгранную призму, в основании которой находится равносторонний треугольник. Примером таких диаграмм может быть диаграмма системы CaO – Al2O3 – SiO2  (рис. 2.12).

Рис. 2.12. Диаграмма трехкомпонентной

системы CaO – Al2O3 – SiO2

SiO2

Al2O3

CaO

2CaO· SiO2

*T*

*T*

*T*

*T*1

*T*1

*T*1

*T*2

По высоте призмы откладывается температура. Каждая грань призмы представляет собой диаграмму двухкомпонентной системы. Фигуративная точка в объеме призмы характеризует трехкомпонентную систему.

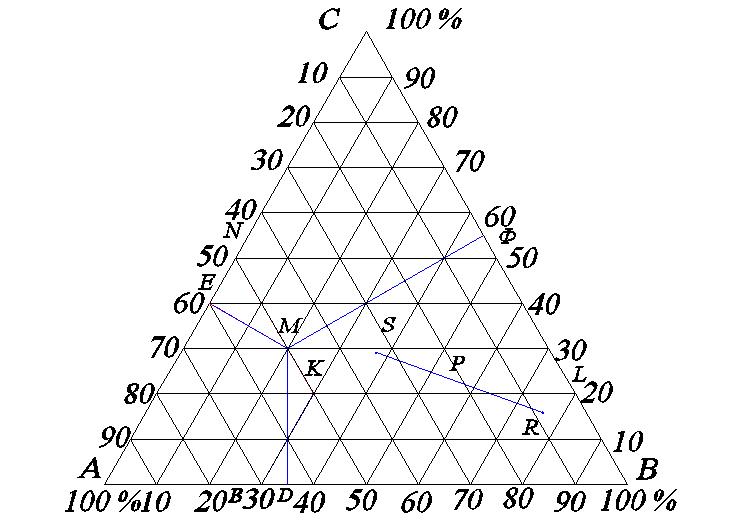
Как видно из рис. 2.12, возможно образование двух химических соединений между CaO и SiO2 , одного между Al2O3 и SiO2 и трех между CaO и Al2O3. В центральной части диаграммы видны две вершины, что свидетельствует об образовании соединений из трех компонентов.

Обычно анализ ведут при одной температуре. В этом случае диаграмма будет представлять собой изотермическое сечение пирамиды при данной температуре, т. е. равносторонний треугольник, вершины которого соответствуют чистым компонентам (вид сверху на треугольник, полученный при сечении пирамиды, например, по *Т*1или по *Т*2).

Точка, лежащая на одной из сторон треугольника, характеризует состав двухкомпонентной системы, а точка внутри треугольника – состав трехкомпонентной системы. Треугольные диаграммы анализируют по методу Гиббса или методу Розебума (рис. 2.13).

Рис. 2.13. Треугольник для анализа диаграмм

по методу Гиббса и Розебума



Метод Гиббса основан на свойствах равностороннего треугольника, для которого сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на его стороны, равна высоте этого треугольника. Каждую высоту треугольника делят на 10 или 100 равных частей и через деления проводят линии, параллельные основанию. Определим состав трехкомпонентной системы, изображенный точкой *М*. Для этого опустим из точки перпендикуляры на стороны треугольника. Учтем, что чем ближе точка к любой вершине треугольника, тем больше в системе компонента, соответствующего данной вершине. Будем считать, что компоненты не образуют соединений. Для точки *М* имеем следующий состав системы: *А* – 50% (длина отрезка *МФ*), В – 20% (длина отрезка *МЕ*), *С* – 30% (длина отрезка *МD*).

Метод Розебума основан на другом свойстве равностороннего треугольника, согласно которому сумма длин отрезков прямых, проведенных параллельно сторонам равностороннего треугольника из любой точки внутри треугольника, равна стороне треугольника.

Определим состав системы для фигуративной точки *К*. Из точки *К* проведем линии, параллельные сторонам треугольника. Длины отрезков от оснований треугольника до точки *К* пропорциональны массовым долям компонентов. Проекции этих отрезков на стороны треугольника дают содержание соответствующих компонентов.

Длина отрезка *KL* соответствует содержанию компонента *А* (50%), длина отрезка *KN* соответствует содержанию компонента *В* (30%), длина отрезка  *КВ* – содержанию компонента *С* (20%).

Для треугольных диаграмм, так же, как и для плоских, применимо правило рычага. Предположим, например, что общий состав системы определен точкой *Р*, а система при данной температуре распадается на две фазы: одну состава *R*, другую состава *S*. Все точки будут на прямой (конноде). Масса первой фазы будет относиться к массе второй фазы как длины отрезков *PS* к *PR*.

Если сделать несколько сечений для разных температур и наложить их в виде проекций на основание призмы, можно получить многослойную треугольную диаграмму. В качестве иллюстрации можно привести треугольную диаграмму состояния системы СаО – Аl2О3 – SiO2 (рис. 2.14).

Такие диаграммы подобны географическим картам, на которых нанесены линии, соответствующие высотам и глубинам по отношению к уровню моря. Эти диаграммы, как и объемные, позволяют с достаточной точностью предсказывать поведение системы при изменении температуры.

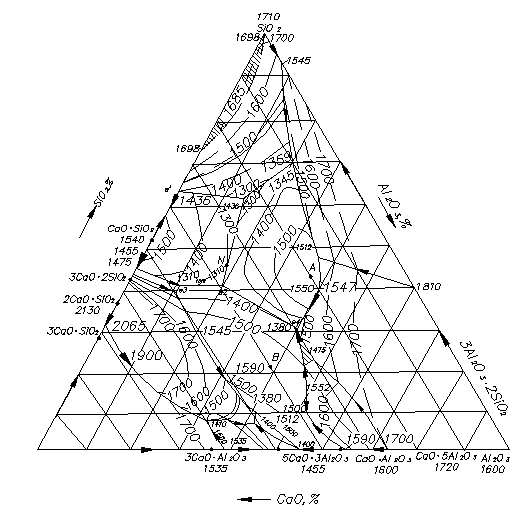


Рис. 2.14. Диаграмма состояния системы СаО – Аl2О3 – SiO2

**2.7. Растворы. Общие понятия, определения**

*Растворами* называют гомогенную смесь переменного состава, состоящую из двух и более веществ, не имеющую границ раздела фаз. Современная теория растворов предполагает, что между компонентами раствора существуют как физические, так и химические силы взаимодействия, что отличает их от простых механических смесей веществ. Растворы отличаются и от химических соединений, так как не имеют постоянного состава. Состав растворов может непрерывно меняться в определенных пределах.

Растворы могут быть газообразные, жидкие и твердые. Составные части растворов, которые можно выделить в чистом виде, называют *компонентами*. Компонент, находящийся в избытке, обычно называют *растворителем*. Остальные компоненты – *растворенные вещества*.

Существует несколько способов выражения состава раствора (табл. 2.1).

Есть и другие способы выражения состава раствора, применяемые реже. Только для очень разбавленных растворов величины, выражающие содержание растворенного вещества в растворе, пропорциональны. Для растворов, применяемых в практической деятельности, обычно приходится делать соответствующие пересчеты.

*Таблица 2.1*

|  |  |
| --- | --- |
| Способ выражения состава раствора | Расчетная  формула |
| *Массовая доля* – отношение массы растворенного компонента к общей массе раствора |  |
| *Молярная (мольная) доля* – отношение количества вещества растворенного компонента к общему количеству вещества всех компонентов раствора |  |
| *Молярная концентрация* – количество вещества растворенного компонента, содержащееся в единице объема раствора |  |
| *Моляльная концентрация* – количество вещества растворенного компонента в 1000 г растворителя |  |

Образование раствора – это самопроизвольный процесс, сопровождающийся, как и любой самопроизвольный процесс, уменьшением энергии Гиббса системы (Δ*G =* Δ*Н – Т*Δ*S* < 0). Растворение будет идти до тех пор, пока в системе не установится равновесие между состоянием растворяемого компонента и раствора. Для равновесия Δ*G* = 0.

Изменение энтальпии при образовании растворов зависит от энергии взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше энергии выделяется, тем отрицательнее значение энтальпии. Растворение идет с выделением тепла. Самопроизвольное растворение может сопровождаться поглощением тепла, охлаждением системы при растворении, т.е иметь нулевое и даже положительное значение Δ*Н*. В этом случае растворение происходит вследствие роста энтропии, увеличения хаотичности в распределении компонентов при растворении.

Существует термодинамическая классификация растворов, согласно которой различают идеальные и неидеальные растворы. Идеальные, в свою очередь, делят на совершенные и предельно разбавленные, а неидеальные – на регулярные и атермальные.

*Идеальными* считают такие растворы, для которых при их образовании (растворении) выполняются условия Δ*Ui* = 0, Δ*Vi* = 0, Δ*Si* = – *R*ln*хi*. Образование идеального раствора не сопровождается тепловым эффектом и изменением объема, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов.

*Предельно разбавленные растворы* – это растворы с бесконечно малой концентрацией растворенного вещества. У таких растворов растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется.

*Регулярные растворы* – растворы, при образовании которых имеет место тепловой эффект и изменение объема, а изменение энтропии такое же, как в идеальных растворах (Δ*Ui* + *р*Δ*Vi* = Δ*Нi* ≠ 0, Δ*Si* = – *R*ln *хi*).

*Атермальные* – это растворы, теплота образования которых равна нулю, а изменение энтропии образования не равно нулю и отличается от такового для идеальных растворов (Δ*Ui* + *р*Δ*Vi* = Δ*Нi*  = 0, Δ*Si* ≠ 0).

Все реальные растворы обладают, как правило, промежуточными свойствами, более близкими к тому или иному классу, что учитывают при термодинамических расчетах.

Одним из основных термодинамических уравнений, характеризующих свойства растворов, является уравнение Гиббса – Дюгема.

В термодинамических уравнениях все величины, относящиеся к растворителю, обычно обозначают с индексом 1. Величины, характеризующие растворенные вещества, обозначают индексами 2,3 и т.д. Возьмем двухкомпонентную систему, состоящую из растворителя и одного растворенного вещества. Энергия Гиббса такой системы может быть представлена так:



Интегрируем это уравнение, а затем возьмем полный дифференциал:



Сравним с первым уравнением и получим



Разделим на ν1 + ν2



Учитывая, что, , получим уравнение Гиббса – Дюгема:



В общем виде уравнение Гиббса – Дюгема можно представить так

Σν*id*,**

где ** – любое экстенсивное свойство системы (энергия Гиббса, энергия Гельмгольца, энтальпия, энтропия, объем, теплоемкость и др.).

Если известна зависимость парциальной величины одного из компонентов бинарного раствора от концентрации при разных температурах, то можно найти все термодинамические свойства раствора. Можно найти, например, химический потенциал растворенного вещества:



Можно найти молярный объем раствора:



**2.8. Жидкие растворы. Разбавленные растворы**

**нелетучих компонентов в жидкости**

В технологической практике чаще всего встречаются с жидкими растворами, т. е. с растворами, у которых растворитель в данных условиях – жидкость. Растворенные вещества вне раствора могут иметь любое агрегатное состояние.

При растворении в жидкости второго компонента давление насыщенного пара растворителя становится меньше. Это объясняется тем, что молекулы растворенного вещества, занимая часть поверхности, снижают интенсивность испарения растворителя. Кроме того, в реальных растворах молекулы растворенного вещества при растворении сольватируются, удерживают часть молекул растворителя, тем самым также снижают интенсивность испарения. Схема процессов испарения представлена на рис. 2.15.

Рис. 2.15. Схема процессов испарения растворителя:

*а* – из чистого растворителя; *б* – из раствора

*а*

*б*

Понижение давления пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего компонента описывается уравнением Рауля:



где**– давление насыщенного пара растворителя над раствором;**– давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем; *х*1 – мольная доля растворителя в растворе.

То есть, согласно закону Рауля, давление пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе, а коэффициентом пропорциональности является давление пара чистого растворителя. Эта зависимость была получена экспериментально.

Такую же зависимость можно получить, исходя из того, что насыщенный пар – это пар, который находится в равновесии со своей жидкой фазой. Для этой системы выполняется условие

μ*i(*ж*) =* μ*i(*п*)* или *d*μ*i*(ж*) = d*μ*i(*п*) = d*ln*хi = d*ln*Рi.*

Уравнение *d*ln*хi = d*ln*Рi* интегрируем в пределах от *хi* = 0 до *хi*, и соответственно этому от *Рi°* до *Рi*, получим уравнение

ln*хi =* ln*Рi* – ln*Рi*°.

Для двухкомпонентных растворов *х*1= 1– *х*2. Подставив в уравнение Рауля вместо *х*1 значение 1– *х*2, после некоторых преобразований можно получить:



где *х*2– мольная доля растворенного вещества.

Это уравнение считают следствием из закона Рауля, оно показывает, что относительное снижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества.

В растворах электролитов число частиц увеличивается в результате диссоциации молекул, поэтому в уравнение вводится *изотонический коэффициент* (*i*), показывающий изменение свойств раствора при диссоциации вещества:



Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации:

*i* = 1 + α(*к –*1),

где α – степень диссоциации растворенного вещества; *к* – число ионов, образующихся из одной молекулы.

В идеальных растворах закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов. То есть для растворенного вещества в идеальном растворе также применимо уравнение



В реальных предельно разбавленныхрастворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества уравнение Рауля не применимо. Однако можно получить уравнение, показывающее зависимость парциального давления пара растворенного вещества от состава раствора. Учитывая, что *d*μ2 = *RTd*ln*P*2, a *d*μ1 = *RTd*ln *x*1, представим уравнение Гиббса – Дюгема в таком виде



Выполним последовательные преобразования правой части уравнения

.

Получим уравнение

*d*ln*P*2 = *d*ln *x*2.

При интегрировании и преобразовании данного уравнения получим *уравнение* *Генри*

ln*P*2 = ln *x*2 + ln*К*2,

*Р*2 = *К*Г*х*2,

Уравнение показывает, что парциальное давление пара растворенного вещества над разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества. В уравнении *К*Г – константа Генри.

В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля: *К*Г  = *Р*2°, в реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля.

Для описания свойств реальных растворов вводится понятие активности*. Активностью* *аi* компонента раствора называется термодинамическая величина, которую подставляют вместо концентрации в выражение для химического потенциала идеального раствора, чтобы получить действительное значение химического потенциала реального раствора:



Активность *аi* представляет собой произведение концентрации *хi* компонента на коэффициент его активности γ*i*:

*аi* = γ*i**хi.*.

*Коэффициент активности* показывает отличие свойств реального раствора от свойств идеального раствора. Существует несколько способов определения активности и коэффициента активности. Коэффициент активности растворителя можно рассчитать на основании отклонений от закона Рауля (при *хi*→1 γ*i*  →1, а *ai* → *хi*.):



Коэффициенты активности растворенного вещества можно рассчитать на основании отклонений от закона Генри (при *хi*→0 γ*i* → 1, т. е. *ai* → *хi*).



Есть и другие методы определения активности.

**2.9. Понижение температуры замерзания и повышение**

**температуры кипения разбавленных растворов**

Для разбавленных растворов можно получить уравнения, характеризующие такие свойства растворов, как понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения по сравнению с таковыми у чистого растворителя.

# Рассмотрим зависимость давления насыщенных паров растворителя от температуры для чистого растворителя и для растворителя в растворах разной концентрации (рис. 2.16).

# Кривая *АА'* показывает зависимость давления насыщенного пара от температуры чистого растворителя, *ВВ'* – зависимость от температуры давления насыщенного пара растворителя над раствором, *СС'* – зависимость давления насыщенных паров растворителя над раствором с большей концентрацией, *АD* – зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры.

Возьмем на графике некую температуру *Т.* При нагревании чистого растворителя от температуры *Т* до температуры *Т*к1 (кривая *1*) давление насыщенных паров достигает атмосферного, т.е. жидкость закипает.

Если будем нагревать жидкость, содержащую растворенное веще-ство (кривая *2*), то при *Т*к1 она не закипит, так как давление насыщенных паров над ней еще не достигло атмосферного. Чтобы растворитель закипел, нужно увеличить температуру до *Т*к2*.* Если взять раствор с большей концентрацией (кривая *3*), то для его кипения необходимо достичь еще большей температуры *Т*к3.

Если чистый растворитель от некой температуры *Т* охлаждать, то при достижении температуры *Т*з1 давление насыщенных паров над жидкой фазой (кривая *1*) станет равным давлению паров над льдом *АD* в точке *А.* Вспомним, что равенство парциальных давлений компонента над фазами – условие равновесия фаз. При дальнейшем отводе тепла температура не снизится, пока жидкость не замерзнет.

*Р*

*D*

*С*

*В*

*А*

*1*

*2*

*А′*

*В′*

*С′I*

*T*

*T*к3

*T*к2

*T*к1

*T*

*T*з3 *Т*з2 *Т*з1

*3*

# Рис. 2.16. Зависимость давления насыщенных паров растворителя над чистым растворителем и над растворами

# 

Если охлаждать раствор (кривая *2*), то при *Т*з1 растворитель не замерзнет, так как давление паров над жидкостью еще не достигнет такового над твердой фазой. Чтобы произошла кристаллизация, необходимо снизить температуру до *Т*з2. Если взять раствор с большей концентрацией (кривая *3*), то замерзание произойдет при еще большем снижении температуры до *Т*з3*.*

Понижение температуры замерзания растворителя в растворе по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

Δ*T* = *K*з*т*2.

Аналогично повышение температуры кипения растворителя пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

Δ*T* = *K*э*т*2.

В этих уравнениях *К*з и *К*э – *криоскопическая константа* и *эбулио- скопическая константа* соответственно; *m*2 – моляльная концентрация растворенного вещества.

Для разбавленных растворов электролитов в уравнения вводится изотонический коэффициент, учитывающий увеличение частиц при диссоциации электролита. Уравнения будут иметь следующий вид:

Δ*T*3= *iK*з*т*2;

Δ*T*К= *iK*э*т*2.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем для неэлектролитов можно расcчитать по уравнениям:





гдеΔ*Η*пл и Δ*Η*исп – молярные энтальпии плавления и испарения растворителя; *Т*з и *Т*к – температуры замерзания и кипения растворителя; *М*1– молярная масса растворителя.

Из последних уравнений можно рассчитать криоскопическую и эбулиоскопическую константы





Каждый растворитель имеет свою криоскопическую и эбулиоскопи-ческую константы, значения которых определяются свойствами самого растворителя и не зависят от природы растворенного вещества. Физический смысл констант можно интерпретировать как ожидаемые повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворителя, если в 1000 г этого растворителя растворить 1 моль любого неэлектролита.

Методы исследований, в которых используют значения понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворителя называют *криоскопией* или *эбулиоскопией* соответственно. С помощью таких методов можно, например, найти молекулярную массу растворенного вещества.

,

где *g*1  и *g*2 – навески растворителя и растворенного вещества соответственно.

**2.10. Осмотическое давление растворов**

При смешивании растворов разных концентраций растворенное вещество из области с большей концентрацией будет диффундировать в область с меньшей концентрацией до тех пор, пока во всем растворе не установится одинаковая концентрация. Другими словами, будет идти самопроизвольный процесс перераспределения компонентов раствора из области больших значений их химических потенциалов в области меньших значений до тех пор, пока химические потенциалы компонентов не станут одинаковыми во всем объеме раствора. Если между растворами разной концентрации или раствором и чистым растворителем поместить полупроницаемую мембрану (например, из целлофана, коллодия и др.), пропускающую только молекулы растворителя, растворитель будет проникать в раствор с большей концентрацией (рис.2.17). Объем раствора с большей концентрацией увеличивается (повышается уровень жидкости в растворе).

Самопроизвольное проникновение молекул растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется *осмосом.* Преимущественное движение молекул растворителя в раствор прекратится, если стремление молекул к выравниванию концентрации будет уравновешено каким-либо внешним давлением, например, гидростатическим давлением столба жидкости (рис. 2.17). Внешнее избыточное давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос, соответствует *осмотическому давлению* раствора (π). Для идеальных растворов на границе с чистым растворителем осмотическое давление можно найти по уравнению

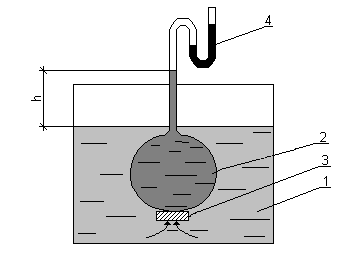
π*V* = – *RT* ln *х*2

В этом уравнении *V* – молярный объем растворителя.

Зависимость осмотического давления от концентрации и

температуры разбавленных растворов представлена в уравнении

Вант-Гоффа



π = *СRT*.

Из уравнения следует, что осмотическое давление разбавленных растворов пропорционально концентрации и температуре. Кроме того, растворы разных веществ, имеющих одинаковые концентрации, при одинаковых температурах имеют одинаковое осмотическое давление и называются *изотоническими* растворами.

Осмотическое давление возникает только на границе растворов разной концентрации или на границе раствора и растворителя, разделенных полупроницаемой мембраной. У систем, содержащих однородный раствор в обыкновенном сосуде, осмотическое давление отсутствует.

Рис. 2.17. Схема прибора для изучения осмоса:

*1* – сосуд с растворителем;

*2* – сосуд с раствором;

*3* – полупроницаемая мембрана; *4* – манометр

В растворах электролитов при диссоциации молекул увеличивается число частиц. Осмотическое давление растворов электролитов, как правило, выше давления растворов неэлектролитов. Поэтому для определения осмотического давления растворов электролитов применяют уравнение, содержащее изотонический коэффициент

π *= iСRT*

Осмотическое давление играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов. Процессы обмена веществ непосредственно связаны с различной проницаемостью клеточных мембран для воды и растворенных веществ. Осмотическое давление клеточного сока большинства клеток растений и животных на границе с водой находится в пределах 0,4 – 1,5 МПа. В результате осмотического давления вода проникает в клетки, создавая в них гидростатическое давление – *тургор*. Это давление обусловливает прочность и устойчивость тканей живых организмов. В результате осмотического давления вода может подниматься от корней к вершинам деревьев на десятки метров.

Процессы поглощения воды строительными изделиями и конструкциями могут быть отчасти обусловлены осмотическими явлениями.

На практике достаточно широко применяют *обратный осмос* – метод разделения растворов при высоком давлении с использованием полупроницаемых мембран.

Если в сосуде с раствором (рис. 2.17) создать давление выше осмотического, то чистый растворитель будет фильтроваться через полупроницаемую мембрану во внешний сосуд. Раствор во внутреннем сосуде будет концентрироваться, так как растворенное вещество во внешний сосуд через мембрану не пройдет. Этот метод применяют для опреснения соленой воды, очистки сточных вод, концентрирования растворов и др.

Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и кипения растворителей в растворах, осмотическое давление и некоторые другие свойства разбавленных растворов называют *коллигативными*. Это свойства, которые определяются концентрацией и не зависят от природы растворенного вещества.

* 1. **Насыщенные растворы**

Растворы могут быть насыщенными, ненасыщенными и пересыщенными. Раствор называется *насыщенным* относительно данного вещества, если растворенное вещество находится в равновесии с осадком этого вещества: осадок ↔ растворенное вещество. Этому равновесию при данных условиях отвечает определенная равновесная концентрация растворенного вещества в растворе. Равновесная концентрация растворенного вещества в растворе называется *растворимостью* этого вещества. Раствор, в котором концентрация растворенного вещества меньше его растворимости при данных условиях, называется *ненасыщенным раствором* относительно этого вещества. В таком растворе может идти дальнейшее самопроизвольное растворение данного вещества до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор.

Растворимость твердого вещества в растворе является функцией температуры. Для идеального раствора зависимость растворимости от температуры описывается *уравнением Шредера*:



где *х* – мольная доля растворенного вещества в растворе; *Т*пл – температура плавления; Δ*Η*пл – энтальпия плавления растворенного вещества.

Существуют растворы, в которых концентрация растворенного вещества может быть больше его равновесной концентрации при данных условиях. Такие растворы называются *пересыщенными* растворами по отношению к данному растворенному веществу. Пересыщенные растворы метастабильны, неустойчивы. Из пересыщенных растворов выделяется твердая фаза, т. е. идет кристаллизация из раствора до тех пор, пока концентрация раствора не станет равной его растворимости. Такие явления наблюдаются, например, при твердении цементных смесей. В процессе гидратации клинкерных минералов образуются соединения, по отношению к которым раствор становится пересыщенным. Из пересыщенных растворов выделяются кристаллы, со временем они увеличиваются, срастаются, образуя цементный камень.

Свойства насыщенных и пересыщенных растворов используют при разделении веществ путем перекристаллизации из растворов. Вещество, содержащее примеси, растворяют, раствор концентрируют, например, выпаривают до определенной концентрации. Раствор становится пересыщенным по отношению к очищаемому веществу. Вещество кристаллизуется, а примеси остаются в растворе. При многократной кристаллизации можно получить вещество с высокой степенью чистоты. Эти процессы можно регулировать, применяя различные растворители или вводить добавки, способствующие кристаллизации вещества или образующие с примесями соединения, лучше растворимые в данном растворителе.

* 1. **Растворы жидкостей в жидкостях.**  **Летучие**

**неограниченно смешивающиеся жидкости**

При смешивании двух жидкостей они могут неограниченно растворяться друг в друге, например, этиловый спирт и вода. Жидкости могут практически не растворяться друг в друге (ртуть и вода), а могут быть частично, ограниченно взаимно растворимы (анилин и вода).

Если оба неограниченно растворимые друг в друге компонента раствора летучи, то закон Рауля выполняется для каждого из них:

 , *.*

Общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений *P*1 и *Р*2 :



т. е. давление пара линейно зависит от состава раствора.

Зависимость давления насыщенного пара над раствором от состава раствора представлена на рис. 2.18.

Для идеальных растворов закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов. Для реальных растворов наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.

*К*

*х*1

*Р*

*К*′

*в*

*х*2

*х*1

*а*

*Р2*

*Р*1

*Р*2*=Р*02*·х*2

*х*1

*Р*

*Р=Р*1*+Р*2

*б*

*Р*

*х*2

Рис. 2.18. Зависимость парциальных давлений и общего давления

от состава: *а* – идеального раствора; *б* – раствора, имеющего

положительное отклонение; *в* – раствора, имеющего отрицательное

отклонение от закона Рауля

Положительные отклонения обусловлены тем, что разнородные частицы (молекулы, атомы) слабее взаимодействуют друг с другом, чем однородные. Это способствует взаимному «выталкиванию» молекул в газовую фазу. При отрицательных отклонениях разнородные частицы взаимодействуют сильнее, чем однородные, что задерживает процесс испарения.

Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля могут быть настолько сильными, что на суммарных кривых давления насыщенного пара появляется максимум (точка *К*) или минимум (точка *К′).*

*Пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара при постоянной температуре и уменьшает температуру кипения раствора при постоянном давлении.* Эта закономерность была установлена Д.П. Коноваловым и известна как первый закон Коновалова.

Из первого закона Коновалова следует, что состав пара относительно богаче более летучим компонентом и будет отличаться от состава жидкой фазы.

Опытным путем можно определить температуры кипения растворов двух жидкостей разных составов, а также состав пара над каждым раствором при разных температурах и построить диаграммы зависимости давления пара от состава как жидкой фазы, так и от состава равновесного с ней пара (рис. 2.19, *а*), а также диаграмму зависимости температуры кипения жидкой смеси от ее состава и от состава равновесного с ней пара (рис. 2.19, *б*). Такой тип диаграмм получится, если более летучим будет второй компонент.

*Жидкость*

*Газ*

*Р*

*Та*

*Тв*

*Тс*

*а*

*Жидкость*

*Уа Ув*

*У*′*а* *У*′*в*

*х*2

*х*1

*х*2

*х*1

*Т*

*Газ*

*а*

*б*

*М*

*Ра*

*а*′

*а*

*в*′

*в*

*Уа*

*Уа*

Рис. 2.19. Зависимость давления насыщенного пара *(а*) и температуры кипения *(б)* раствора от состава

Верхняя кривая (рис. 2.19, *а*) показывает зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от состава жидкой фазы. Нижняя кривая показывает состав насыщенного пара над жидкостью соответствующего состава. Так для жидкости состава *Уа* давление пара соответствует *Ра*. Такое давление обеспечивает находящийся в равновесии с жидкостью пар состава *У*′*а*.

Чем выше давление насыщенного пара над жидкостью, тем ниже температура кипения этой жидкости. Поэтому на рис. 2.19, *б* кривые расположены симметрично таковым на рис. 2.19, *а*.

Фигуративная точк *М* на рис. 2.19, *б* характеризует систему, представляющую собой двухкомпонентый газ состава *У*′*а*. При снижении температуры до значения *Та* (точка *а*′) в системе образуются первые капли жидкого раствора состава *Уа*, более богатого первым компонентом.

При снижении температуры до *Тв* будет продолжаться конденсация газовой фазы, состав ее будет меняться до состава *У*′*а*, т. е. обогащаться вторым компонентом. Образующаяся жидкая фаза по мере конденсации также будет обогащаться вторым компонентом до состава *Ув*. При снижении температуры до значения *Тс* газовая смесь полностью превратится в жидкость, состав жидкости станет таким же, каким был состав исходной газовой смеси (*У*′*а*).

Различие состава жидкой смеси и равновесного с ней пара положено в основу разделения жидкостей путем перегонки. Возьмем раствор состава *Уа* (см.рис. 2.19, *б*). При температуре кипения этого раствора *Та* (точка *а*) над жидкой фазой образуется пар состава *У*′*а*, более богатый вторым компонентом. Если пар такого состава отделить и охладить, получится жидкость состава *У*′*а*. Отбирая конденсат в определенных интервалах температур, получим ряд фракций, отличающихся составом. Полученные фракции можно повторно перегнать. Продолжая этот процесс, можно, в конце концов, раствор разделить на чистые компоненты.

На практике для разделения жидкостей путем перегонки применяют ректификационные колонны, где разделение жидкости осуществляется в результате многократных процессов испарения и конденсации.

Второй закон Коновалова утверждает, что *в точках максимума и минимума давлений или температур кипения состав пара такой же, как состав жидкости.* Смеси такого состава называются *азеотропными*. Экстремальные точки на рис. 2.20 соответствуют азеотропным составам.

*Т*

*В*

*А*

*А*

*В*

*Р*

#### Рис. 2.20. Диаграммы состояния двух неограниченно растворимых летучих жидкостей, образующих азеотропные смеси

Смеси, образующие азеотропные растворы, полностью разделить перегонкой нельзя. Из таких систем перегонкой можно выделить азеотроп и один компонент, взятый в избытке по отношению к азеотропному составу.

* 1. **Ограниченно взаимно растворимые жидкости**

Существует довольно много бинарных смесей жидкостей, ограниченно растворимых друг в друге при обычной температуре. Например, взаимную растворимость воды и анилина можно представить в виде диаграммы, приведенной на рис. 2.21, *а*.

При температуре 20°С в анилине растворится 5% воды, а в воде 3,1% анилина. Если, например, к воде добавить меньше 3% анилина, то образуется истинный раствор анилина в воде. С увеличением количества анилина жидкая смесь разделится на два слоя. Верхний водный слой будет насыщен анилином, а нижний анилиновый слой – водой. С повышением температуры растворимость анилина в воде увеличивается (кривая *АВ)*, а в анилине повышается растворимость воды (кривая *СВ*).

При температуре 168оС жидкости будут растворяться друг в друге в любых соотношениях (точка В).

Температура, при которой ограниченно растворимые жидкости становятся неограниченно растворимыми, называется *критической температурой растворения*.

Н2О

С6Н5NH*2*

*Т*

*А*

*С*

*В*

*а*

(С2Н5 )3N

*Т*

*А*

*В*

*С*

Н2О

*б*

Н2О

С4Н14N2

*В*

*ВI*

*Т*

*в*

Рис. 2.21. Зависимость растворимости от температуры жидких смесей: *а* – вода – анилин; *б* – вода – триэтиламин; *в* – вода – никотин

На диаграмме область внутри фигуры, ограниченной кривой *АВС* – это область сосуществования двух жидких фаз. За пределами кривой находится область неограниченной растворимости жидкостей, система однофазна. Точка *В* называется *верхней критической точкой растворимости*.

Существуют бинарные смеси с *нижней критической точкой растворимости*, например, вода и триэтиламин (рис. 2.21, *б)*. Взаимная растворимость таких жидкостей повышается при снижении температуры. Есть бинарные смеси, у которых существуют и верхняя, и нижняя критические температуры растворения. Примером может быть смесь воды и никотина (рис.2.21, *в*).

Можно предположить, что для любой пары ограниченно растворимых жидкостей должны быть и верхняя и нижняя температуры растворимости, но они не всегда достижимы. Нижняя может быть не найдена потому, что один из компонентов кристаллизуется ниже этой температуры. Верхняя критическая температура не достижима, если один или оба компонента летучи кипят при более низкой температуре.

Рассмотрим системы из двух летучих ограниченно растворимых жидкостей, которые кипят при температуре ниже критической. Такие системы делят на два основных типа: не образующие азеотропы и образующие гетероазеотропы. Диаграммы таких смесей даны на рис. 2.22.

*х*2

*х*1

*TМ*

*Tс*

*Tв*

*Td*

*TА*

*в*0

*в*1

*а*0

*d*1

*d*0

*в*2

*В*

*F*

*Q*

*P*

*M*

*С*

*D*

*А*

*T*

*TВ*

*а*

*L*

*ТВ*

*х*2

*х*1

*TС*

*в*0

*в*1

*d*2

*d*1

*а*0

*в*2

*F*

*Q*

*P*

*К*

*С*

*D*

*ТА*

*T*

*б*

Рис. 2.22. Диаграммы состояния систем из двух ограниченно растворимых летучих жидкостей: *а* – не образующих азеотроп;

*б* – образующих гетероазеотроп

Выше кривой *АFB* (рис. 2.22, *а*) находится область температур и составов, при которых система представлена только газовой фазой обоих компонентов. Область, ограниченная кривой, на которой лежат точки *P*, *C*, *D*, *Q*, характеризует систему, образованную двумя жидкими фазами.

Если бы смесь жидкостей не закипала при температуре *ТС* , то выше прямой *СD* существовала бы верхняя критическая точка. Система была бы подобной той, что представлена на рис 2.21, *а*. Но в данном случае критическая точка не достижима.

Температура кипения смеси *ТС* (рис. 2.22, *а*) ниже температуры кипения первой жидкости *Т*А и выше температуры кипения второй жидкости *Т*В. Прямая *СD* характеризует трехфазную систему.

Возьмем фигуративную точку *М*. Эта точка характеризует систему, состоящую из двух жидких насыщенных слоев. Состав первого слоя соответствует точке *Р*, а второго слоя – точке *Q*. Соотношение между слоями обратно пропорционально соотношению отрезков *РМ* и *МQ.*

При повышении температуры идет увеличение растворимости жидкостей друг в друге. При температуре *ТС* составы жидких фаз определяются точками *С* и *D*.

При этой же температуре появляется третья фаза – газовая. В газовой фазе компоненты смешиваются неограниченно, газовая фаза одна. Состав газовой фазы определяется точкой *F*, т. е. газовая фаза обогащена более летучим вторым компонентом.

При повышении температуры до температуры *Тв*, исчезает жидкая фаза состава *D,* а состав газовой фазы меняется от точки *F* до точки *в*2. Состав жидкой фазы меняется от точки *С* до точки *в*1*.* Жидкая фаза обогащается первым компонентом.

При дальнейшем повышении температуры до температуры *Тd* состав газовой фазы меняется до точки *d*0, состав жидкой фазы (ее последних капель) определяется точкой *d*1. При дальнейшем повышении температуры исчезнут последние капли жидкости, вся система будет представлена газовой фазой.

Общий вид диаграммы летучих смесей второго типа (образующих гетероазеотропы) представлен на рис. 2.20, *б*. На кривой температуры кипения таких смесей есть экстремальная точка *F.* Эта точка соответствует одинаковому составу и пара, и жидкой двухфазной системы.

Возьмем на диаграмме второго типа фигуративную точку *L*. Изменение состава такой системы при повышении температуры можно предсказать подобно тому, как это делали для систем первого типа.

Возьмем фигуративную точку *К.* При повышении температуры системы такого состава увеличивается взаимная растворимость жидкостей, при температуре *ТС* составы жидких фаз определяются точками *С* и *D*. При этой температуре в системе образуется третья фаза – газовая, состав которой соответствует исходному соотношению компонентов.

Способность некоторых жидкостей образовывать гетероазеотропы можно использовать в практике для разделения жидкостей, образующих истинные азеотропы. Например, вода и пиридин образуют истинный азеотроп, содержащий 57% пиридина. Температура кипения такого раствора 365 К. Для отделения воды и очистки пиридина к этому раствору добавляют бензол, который с водой образует гетероазеотроп с более низкой температурой кипения. При перегонке такой смеси отгоняется смесь бензола с водой, в остатке получают чистый пиридин. Гетероазеотроп бензола и воды конденсируется, охлаждается, после отстаивания разделяется на водный и бензольный слои. Бензол можно повторно использовать для очистки пиридина.

Температура кипения смесей второго типа *ТС* ниже, чем температуры кипения образующих систему индивидуальных жидкостей *ТА* и *ТВ* (рис. 2.22, *б*). Это свойство используют в технологии для перегонки высококипящих жидкостей. Многие соединения разлагаются при температуре ниже температуры кипения. Очистить такие соединения обычной перегонкой нельзя. В этом случае к высококипящей жидкости добавляют другую жидкость, образующую с первой гетероазеотроп. Например, смешивают высококипящую жидкость с водяным паром, такая смесь может перегоняться при температуре кипения ниже 100°С. Через слой высококипящей, не растворимой в воде жидкости пропускают водяной пар. Образуется двухслойная система, температура кипения которой ниже температуры кипения воды. После конденсации и охлаждения смесь разделяется на два слоя, их можно отделить друг от друга.

**2.14. Распределение третьего компонента между двумя**

**несмешивающимися жидкостями. Экстракция**

Если к системе, состоящей из двух практически не смешивающихся жидкостей, добавить третий компонент, растворимый в той и другой жидкости, произойдет распределение компонента между двумя жидкими фазами. Характеристикой таких систем может служить коэффициент распределения, показывающий отношение концентраций третьего компонента в двух растворителях

*К* = *С*3(2) / *С*3(1),

где *С*3(2)  и *С*3(1) – концентрации третьего компонента во втором и первом растворителях соответственно. Коэффициент распределения – величина постоянная для данной температуры.

В реальных системах растворение третьего компонента даже при образовании разбавленных растворов может сопровождаться диссоциацией или ассоциацией, поэтому вместо концентраций в расчетах применяют значение активностей

*К* = *а*3(2) / *а3*(1).

Закономерности распределения компонента между двумя растворителями используют для осуществления *экстракции* – процесса извлечения растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя – *экстрагента*. Если к раствору добавить другой растворитель, не смешивающийся с первым, то через некоторое время часть растворенного вещества перейдет в другой растворитель. Растворенное вещество распределится между двумя растворителями в соответствии со значением *К.* Концентрация вещества в исходном растворе снизится. Если отделить образовавшийся второй раствор, а к исходному раствору снова добавить экстрагент, то часть растворенного вещества снова перейдет в экстрагент в соответствии со значением *К.* При многократном извлечении (экстракции) можно добиться очень высокой степени очистки исходного растворителя.

Замечено, что извлечение третьего компонента будет эффективнее, если весь объем экстрагентаиспользовать не сразу, а разделить на ряд фракций, которыми последовательно проводить экстракцию. Количество вещества, экстрагированного последовательно несколькими объемами экстрагента, а также в результате однократного извлечения общим объемом экстрагента можно найти в соответствии с уравнением

*m* = *m*0 (1 – (*V*1 / (*V*1 + *KV*2))*n*),

где *m*0 – масса компонента до экстракции; *V*1 – объем раствора; *V*2 – объем экстрагента; *К* – коэффициент распределения; *n* – число экстракций.

На практике многократную экстракцию применяют в виде противоточного процесса, когда экстрагируемый раствор, например, имеющий меньшую плотность, подается снизу в колонну, а экстрагент с большей плотностью подается в верх колонны и в виде мелких капелек проходит сквозь раствор вниз, извлекая экстрагируемое вещество.

* 1. **Растворы газов в жидкостях**

Газ при контакте с жидкостью растворяется в ней. Содержание газа в жидкости в насыщенном растворе колеблется в широких пределах и зависит от природы газа и растворителя, от давления и температуры, от содержания в жидкости других компонентов. Для изучения растворимости газов большое значение имеет уравнение Генри

*Р*2 = *К*Г*х*2

Значение *х*2  в этом уравнении считают растворимостью газа при данном давлении *Р*2. *Растворимостью газа* называют его концентрацию в насыщенном растворе при данном давлении и данной температуре. Из уравнения Генри следует, что при повышении давления растворимость газов повышается. Однако отношение растворимости газа к его давлению над раствором – величина постоянная

*х*2/*Р*2  = 1/ *К*Г = *К′*.

Давление газа пропорционально его концентрации над раствором, для предельно разбавленных растворов отношение концентрации газа в растворе к его концентрации над раствором – тоже постоянно.

На практике часто количество растворенного газа выражают в объемных единицах. В этом случае характеристикой интенсивности процессов растворения газов служит коэффициент растворимости *КР*, показывающий, какой объем газа может раствориться в одном объеме растворителя

*КР* = *V*г/*V*.

Эта величина не зависит от давления. При повышении давления над раствором увеличивается масса газа, растворенного в жидкости. Однако, как известно, с повышением давления увеличивается плотность газа. Поэтому бо́льшая масса газа при более высоком давлении будет занимать такой же объем, как и меньшая масса газа при меньшем давлении.

Если измерять объем растворенного газа при температуре 273 К, то интенсивность растворения определяется *коэффициентом поглощения (абсорбции)* газа

*К*а = *КР* · 273/*V* = *V*г273/*V*.

Эта величина также не зависит от давления (в границах применимости закона Генри).

При растворении в жидкости смеси газов выполняется закон Генри-Дальтона: *при постоянной температуре растворимость каждого компонента газовой смеси пропорциональна его парциальному давлению в газовой смеси над жидкостью и не зависит от содержания в газовой смеси* *других компонентов.*

Идеальная растворимость газов не зависит от свойств растворителя. Реальная растворимость отличается от идеальной. Для реальных растворов наблюдаются как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Генри. Реальная растворимость газов зависит от свойств газов и растворителя. Например, кислород лучше растворяется в воде, чем азот. Растворимость некоторых газов в воде при *Р* = 1,013 · 105 Па приведена в табл. 2.2.

Как правило, газы с полярными молекулами лучше растворяются в полярных растворителях, а газы с неполярными молекулами – в неполярных растворителях. Очень высокая растворимость некоторых газов (аммиак, диоксид серы, диоксид углерода и др.) объясняется тем, что их растворение сопровождается химическим взаимодействием с растворителем.

*Таблица 2.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Газ | Ar | He | H2 | N2 | О2 | CO2 | NH3 | SO2 |
| Коэффициент  абсорбции | 0,058 | 0,010 | 0,021 | 0,024 | 0,049 | 1,71 | 1174 | 79,8 |

На растворимость газов влияет температура. В интервале концентраций, где выполняется закон Генри, зависимость растворимости от температуры определяется уравнением



В этом уравнении ∆*H* – дифференциальная (парциальная) теплота растворения газа в насыщенном растворе. При растворении большинства газов происходит выделение тепла (∆*H* < 0), поэтому с повышением температуры растворимость таких газов снижается.

На растворимость газов влияет присутствие других компонентов. Например, при добавлении электролитов в водные растворы газов происходит выделение газов, растворимость их снижается, происходит «высаливание» газов из их водных растворов. Влияние электролитов на растворимость газов в воде показывает уравнение Сеченова

**,**

где *S*0 и *S* – растворимость газов в воде и в растворе электролита соответственно; *К* – коэффициент; *С* – концентрация электролита.

* 1. **Твердые растворы. Системы с неограниченной**

**растворимостью компонентов**

Часто из жидких растворов выкристаллизовываются чистые вещества, однако во многих случаях при кристаллизации образуются твердые растворы. *Твердые растворы* представляют собой системы переменного состава, состоящие из двух и более компонентов, растворитель которых представляет собой твердую фазу. Для твердых растворов, как и для жидких, должно иметь место условие гомогенности, т. е. это должны быть однородные системы, не имеющие границ раздела фаз.

Твердые растворы широко применяются в строительной практике. Большинство минералов – это твердые растворы сложного переменного состава. Горные породы содержат редкие элементы в виде растворов. Многие искусственные строительные материалы и изделия по своей структуре представляют твердые растворы. При кристаллизации некоторых сплавов образуются интерметаллические соединения, другие сплавы представляют собой твердые растворы. Подбирая состав и технологию можно получить сплав с заранее заданными свойствами. Благодаря этому, металлические сплавы используются как конструкционный материал шире, чем металлы.

Различают твердые растворы внедрения и замещения.

*Твердые растворы внедрения* представляют собой системы, в которых атомы, ионы и другие частицы одного компонента не образуют собственных фаз, а внедряются в кристаллические решетки другого компонента, размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента. Примером могут служить растворы неметаллов (бора, углерода и др.) в металлах.

*Твердые растворы замещения* – это системы, в которых атомы, ионы одного компонента в узлах кристаллических решеток замещаются атомами или ионами другого компонента, растворенного в первом. Для образования таких растворов необходимо сходство частиц обоих компонентов по ряду параметров. У них должны быть близкие радиусы частиц, одинаковые знаки зарядов для ионов, близкие по форме и размерам кристаллические решетки. Такие компоненты называют *изоморфными*, а явление замещения – *изоморфизмом*.

Явление изоморфизма характерно, например, для систем Cu и Au, Si и Al и др. Замещать друг друга в твердых растворах могут и катионы и анионы. Твердые растворы замещения могут быть образованы компонентами неограниченно и ограниченно растворимыми друг в друге в жидком и твердом состоянии, их диаграммы подобны диаграммам неограниченно растворимых жидкостей. К веществам, неограниченно растворимым друг в друге, дающим непрерывный ряд твердых растворов, можно отнести 2МgO *·*SiO2 и 2FeO *·*SiO2,. Катионы железа в кристаллах 2FeO *·*SiO2  могут полностью заменяться катионами магния, а катионы магния в кристаллах 2МgO · SiO2 полностью заменяются катионами железа. Вещества альбит Na2O ·Аl2O3· 6SiO2 и анорит CaO · Al2O3 · 2SiO2 также дают непрерывный ряд твердых растворов, называемых плагиоклазами. Твердые растворы образуют KCl и KBr. В кристаллических решетках этих соединений идет взаимное замещение анионов.

Различают еще третий вид твердых растворов – *растворы вычитания*, для которых характерны отклонения от стехиометрического состава, наличие в решетке катионных или анионных вакансий, «пустот».

Общий вид диаграммы двух компонентов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, дан на рис. 2.24.

*У*2

*У*0

*У*1

*Та*1

*Та*

*ТВ+* Ж

*Солидус*

*Ликвидус*

*в*0

*а*2

*в*2

*c*0

*а*0

*в*1

*c*1

*ТА*

*Тс*

*Т*

*ТВ*

*М*

*А*

*В*

*Ж.*

*Тв.*

Рис. 2.24. Диаграмма состояния двух компонентов, неограниченно растворимых в жидком и твердом состоянии

Линия *ТАа*0*ТВ* ***–*** ликвидус, выше этой линии находится одна фаза – жидкая. Линия *ТАс*0*ТВ* – солидус, ниже этой линии область существования твердых растворов. Между линиями солидуса и ликвидуса – область равновесного сосуществования жидкой и твердой фазы.

Возьмем фигуративную точку М. Эта точка характеризует систему, состоящую из одной жидкой фазы состава У0. Число степеней свободы системы С = К – Ф + 1 = (2 – 1 + 1) = 2.

При снижении температуры до точки *а*0 при *Та* начинается кристаллизация раствора и образуется вторая фаза – твердая состава *У*3.

В интервале температур от *Та* до *Тс* система двухфазна, число степеней свободы *С* = 1.

При снижении температуры до *Тв*(до точки *в*0) система будет состоять из жидкой фазы состава *У*1 (точка *в*1) и твердой фазы состава *У*2 (точка *в*2). Согласно правилу рычага



Полное затвердевание раствора произойдет при температуре *Тс,* состав твердой фазы *У*0 равен составу жидкой исходной фазы.

Иногда системы образуют твердые растворы, имеющие, как и жидкие растворы, экстремальные точки минимума и максимума (рис. 2.25).

*Р*

*Т*

*В*

*А*

*А*

*В*

#### 

#### Рис. 2.25. Диаграммы состояния двух компонентов, неограниченно растворимых в жидком и твердом виде,

#### имеющие экстремальные точки

Растворы соответствующих этим точкам составов переходят из твердого в жидкое состояние при температуре *Т*крит. При этом составы твердой и жидкой фазы постоянны и равны друг другу.

* 1. **Системы, ограниченно растворимые в твердом виде.**

**Диаграммы первого и второго типа**

Зачастую компоненты, неограниченно растворимые в жидком состоянии, *ограниченно* растворимы в твердом состоянии. Это присуще как растворам замещения, так и растворам внедрения. Растворы внедрения, по-видимому, могут быть только ограниченными. По мере увеличения доли внедряемого компонента устойчивость кристаллической решетки растворителя снижается. Концентрация внедряемого вещества не может быть выше некоторого предела, определяемого свойствами кристаллической решетки растворителя. Примером раствора внедрения может быть сталь – твердый раствор углерода в решетке железа.

Растворы с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии характеризуются диаграммами двух типов.

Для растворов первого типа из жидкого раствора, обогащенного компонентом *А,* выделяется твердый раствор, еще более обогащенный компонентом *А.* Из жидкого раствора, обогащенного компонентом *В,* выделяется твердый раствор, еще более обогащенный компонентом *В*.

Примером может служить диаграмма плавкости системы олово – свинец (рис. 2.26). Рассмотрим диаграмму такого типа.

*L*

*M*

*у2*

*у*0

*уq*

*уС*

*ув*

*уЕ*

*уD*

*ур*

α +β

β

*α+*ж

*в*2

*в*0

*а*0

*D*

*р*

*е*1

*е*0

*е*2

*q*

## С

*d*0

*в*2

*в*0

*в*1

*а*2

*а*0

*Е*

*ТA*

*А*

*F*

*В*

*G*

*Те*

*ТЕ*

*Та*

*Тв*

*ТВ*

Ж

α

Рис. 2.26. Диаграмма состояния системы компонентов, ограниченно растворимых в твердом виде

На диаграмме кривые *ТАЕ* и *ТВЕ* – линии ликвидуса, выше которых жидкая фаза. Для точек, взятых выше этих линий, число степеней свободы *С* = 2 – 1 + 1 = 2.

Участки ниже линий *ТАD*, *DEC*, *CТB* представляют только твердые фазы. Линии *ТADE* и *ТВСЕ* ограничивают фигуры, внутри которых две фазы – жидкая и твердая.

Возьмем точку *М*. Точка характеризует систему, состоящую из жидкой фазы состава *У*0. Число степеней свободы *С* = 2. Снизим температуру до *Та* (точка *а*0). При этой температуре появляются первые кристаллы твердого раствора β-модификации. До температуры *Тв* увеличивается доля твердой фазы, причем состав твердой фазы меняется по линии солидуса *ТВС* до состава *У*2 (точка *в*2). Состав жидкой фазы меняется по линии ликвидуса *ТВЕ* до состава *Ув* (точка *в*1). Число степеней свободы системы *С* = 2 – 2 + 1 = 1. По конноде *в*1 – *в*2можно по правилу рычага определить соотношение фаз.

При снижении температуры до *ТЕ* в системе продолжается кристаллизация твердого β-раствора, состав которого меняется до значения *УС.* В системе при этой температуре есть жидкая фаза состава *УЕ*, твердая фаза β-модификации состава *УС* и появляются кристаллы твердого раствора α-модификации состава *УD*. При температуре *ТЕ* число степеней свободы системы *С* = 2 – 3 + 1 = 0.

Температура смеси не снизится пока вся жидкая фаза состава *Ус* не перейдет в твердые растворы.

Ниже температуры *ТЕ* система двухфазна, образована двумя твердыми растворами. При температуре *ТЕ* раствор α-модификации имеет состав *УD*, раствор β-модификации – состав *УС.* Кристаллы одного раствора β-модификации равномерно распределены по раствору α-модификации и наоборот. При снижении температуры в системе остаются две твердые фазы, но составы их меняются. Так, при температуре *Те* состав раствора α-модификации определяется точкой *е*1, а состав раствора β-модификации – точкой *е*2. То есть атомы внедряемого вещества выходят из кристаллической решетки другого вещества и образуют свои кристаллы.

Возьмем фигуративную точку *L*. При снижении температуры до точки *а*0система однофазна. В точке *а*0 выпадают первые кристаллы α-раствора. При снижении температуры до точки *в*0 состав жидкой фазы меняется до точки *в*2, а состав твердой фазы соответствует исходному составу жидкой фазы. При снижении температуры от точки *в*2до точки *р* в системе одна твердая фаза – раствор α-модификации постоянного состава. При дальнейшем снижении температуры идет разрыв сплошности твердого раствора, он разделяется на смесь двух твердых растворов: α-модификации состава *Ур* (вещество *В* растворено в кристаллах вещества *А*) и β-модификации состава *Уq* (вещество *А* растворено в *В*). При дальнейшем снижении температуры эти растворы будут менять свои составы по линиям *рF* и *qG* соответственно.

Диаграммы второго типа характеризуют системы, где один из твердых растворов устойчив только до определенной температуры. При любом составе жидкого раствора твердый раствор обогащен только одним компонентом (рис. 2.27).

Возьмем фигуративную точку *М*. Точка характеризует систему, состоящую из жидкой фазы. Число степеней свободы *С* = 2. Снизим температуру до *Та* (точка *а*0).При снижении температуры до точки *а*0из раствора начинают выделяться кристаллы состава *а*2 твердого раствора β-модификации. При дальнейшем охлаждении до *ТС* состав жидкой фазы меняется по кривой *а*0 *– С*, а состав выпавших кристаллов по кривой *а*2 – *F*. При температуре *ТС* начинают выпадать еще кристаллы α-модификации состава *УН* (выше этой температуры устойчивы только кристаллы β-модификации).

Система безвариантна, в равновесии три фазы: жидкий раствор состава *Ус,* твердый раствор α-модификации состава *УН* и твердый раствор β-модификации состава *УF.* При дальнейшем отводе теплоты температура системы не снизится пока не растворятся все ранее выпавшие кристаллы β-модификации. Температура *ТС* называется*перитектической температурой*, а прямая *C – F* – *перитектической прямой*.

*Т*

*УН*

*УС*

*УF*

*TС*

*g*0

*а*′0

*a*0

*C*

*g*1

*ТК*

*Тg*

*т*1

*т*0

*К*1

*т2*

*К*2

*е*2

*е*0

*a*2

*F*

*Н*

*Tе*

*М*

*L*

*TВ*

β

# Рис. 2.27. Диаграмма состояния системы с ограниченной

растворимостью двух компонентов в твердом

виде (2-й тип)

*Tа*

*TА*

При снижении температуры до *Тg* продолжают выпадать кристаллы твердого раствора α-модификации, их состав меняется по линии *Н – g*0. Состав жидкой фазы меняется по линии *C – g*1. Число степеней свободы, *С* = 2 *–* 2 + 1 = 1. Чуть ниже *Tg* весь расплав закристаллизуется, будет одна фаза – кристаллы α-модификации. Состав кристаллов соответствует составу исходной жидкой фазы (точка *М)*.

При охлаждении системы ниже точки *К* твердый раствор одного типа α-модификации начинает выделять кристаллы раствора β-модификации (состав *К*2). При дальнейшем снижении температуры состав твердого α-раствора меняется по линии *Кm*1, а β-раствора – по линии *К*2*m*2.

Возьмем фигуративную точку *L*. Система, характеризуемая этой точкой, однофазна, двухвариантна. В точке *е*0при *Те* начинают выпадать кристаллы твердого раствора β-модификации состава *е*2. Этот процесс идет до температуры *ТС*, состав жидкой фазы меняется по кривой *е*0 *– C*, а состав твердого β-раствора – по кривой *е*2*– F*. При температуре *ТС* (прямая  *Н – F*) из β-раствора состава *УF*  выделяются кристаллы α-раствора состава *УН*. При этом существует еще жидкая фаза состава *УС*. Число степеней свободы *С* = 2 *–* 3 + 1 = 0. В дальнейшем при снижении температуры жидкая фаза исчезнет, система будет состоять из двух твердых растворов. При снижении температуры состав α-раствора будет меняться по кривой *Н*, *К*, *m*1, а состав β-раствора – по кривой *FК*2*m*2.

Образование твердых растворов, как и жидких, обусловлено термодинамически. Внедрение в упорядоченную структуру кристалла растворителя частиц другого вещества, которое распределяется неупорядоченно, приводит к увеличению энтропии системы (Δ*S* > 0). Следовательно, в соответствии с уравнением Δ*G* = Δ*Н* – *Т*Δ*S* будет идти снижение свободной энергии системы (Δ*G* < 0), процесс энергетически выгоден.

**2.18. Контрольные вопросы и задачи**

***Вопросы и задания для самоподготовки***

1. Что является термодинамическим условием фазового равновесия?
2. Что представляет собой правило фаз Гиббса?
3. Что такое тройная точка на диаграмме состояния однокомпонентной системы?
4. Что такое явление изоморфизма, в чем оно проявляется?
5. В чем заключается правило рычага, применяемое при анализе диаграмм?
6. В чем суть метода Гиббса, применяемого при анализе диаграмм трехкомпонентных систем?
7. Какие фазовые изменения происходят при охлаждении расплава двухкомпонентной системы, не образующей твердых растворов и химических соединений?
8. Каковы термодинамические условия образования растворов?
9. Как выражают состав растворов?
10. Что показывает уравнение Гиббса – Дюгема?
11. Чем могут быть вызваны положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?
12. Что такое криоскопическая и эбулиоскопическая константы?
13. Что такое азеотропные смеси?
14. Какой термодинамический смысл имеет коэффициент активности компонентов в растворе?
15. Что такое осмос, осмотическое давление растворов?
16. Что собой представляют твердые растворы внедрения, замещения?
17. Получите и проанализируйте уравнение Клаузиуса – Клапейрона для процессов плавления, кипения.
18. Изобразите диаграмму плавкости системы из двух компонентов, образующих устойчивое химическое соединение, не образующее твердых растворов. Проанализируйте, какие фазовые превращения происходят при охлаждении расплава такой системы.
19. Пользуясь рис. 2.10, опишите процессы, происходящие в системе, образованной 30 мас. % СаО и 70 мас. % SiO2, при охлаждении от 2000 до 1000 °С.
20. Пользуясь рис. 2.10, опишите последовательность фазовых превращений ортосиликата кальция 2СаО ∙ SiO2 при нагревании и охлаждении.
21. Приведите и проанализируйте уравнение Шредера.
22. Приведите формулы расчета молярной массы веществ методом эбуллиоскопии и криоскопии.
23. Приведите общую схему диаграммы кристаллизации системы двух компонентов, ограниченно растворимых в твердом виде (1-й тип).
24. Приведите общую схему диаграммы кристаллизации системы двух компонентов, ограниченно растворимых в твердом виде (2-й тип).
25. Приведите примеры использования твердых растворов в строительной практике.

***Примеры решения задач***

**Задача 1**. Определите давление насыщенного пара вещества при

*Т* = 140°С, если известно, что при *Т* = 138°С давление насыщенного пара равно 1013 ГПа. Теплота испарения вещества равна 52,1 КДж/моль.

*Решение*. Для расчета используем интегральное уравнение Клаузиуса – Клапейрона

**



*р*2 *= e*11, 6 = 1,091·105 Па.

**Задача 2.** Найдите массовую долю, моляльность и молярную долю раствора, концентрация которого 2 моль/л, а плотность при *Т* = 15ºС равна 1145 кг/м3.

*Решение*. Массовую долю найдем по уравнению



где*g*р-ра – масса серной кислоты и масса раствора соответственно; *СМ* – молярная концентрация раствора.

Примем объем раствора равным 1 литру, учтем, что 1145 кг/м3 =

= 1145 г/л.



Моляльную концентрацию найдем по уравнению



Молярная доля может быть определена по уравнению



**Задача 3.** Вычислите, при какой температуре будет замерзать водный раствор, содержащий 5% этиленгликоля.

*Решение*. Для решения воспользуемся уравнением



преобразуем его и получим



Раствор будет замерзать при *T* = *T*в – Δ*T*з= 273 – 1,58 = 271,42K.

**Задача 4.** Активность воды в разбавленном растворе, находящимся при 100 °С, равна 0,829. Чему равно давление насыщенного пара воды над этим раствором?

*Решение*. Для решения используем уравнение



Преобразуем это уравнение, подставляя необходимые данные, и получим:



**Задача 5.** Рассчитайте молярный объем раствора, содержащего 40 мас. % этанола в воде. Парциальные мольные объемы этанола и воды в этом растворе равны 54 см3/моль и 17,8 см3/моль соответственно. Найдите общий объем жидкостей до смешивания и изменение объема при смешивании.

*Решение*. Для решения используем уравнение

.

Найдем мольные доли этанола и воды в растворе:





Определим мольный объем раствора



Найдем общий объем до смешивания. Плотности веществ возьмем из справочника.



Изменение объема при смешивании составит



**Задача 6.** Сталь, имеющая однофазную аустенитную структуру, содержит 12,1 % марганца и 1,35 % углерода. Определите тип твердого раствора, если плотность стали ρ = 7829 кг/м3, а постоянная решетки аустенита *а* = 3,624·10-10 м. Кристаллографическая решетка металла растворителя *n*0= 4.

*Решение*. Найдем среднюю атомную массу стали



Найдем значение *n*



Так как полученное значение *n* больше *n*0, делаем вывод что, данный твердый раствор является раствором внедрения.

***Задачи для самостоятельного решения***

**Задача 1.** На основании опытных данных о температурах начала кристаллизации *T* (табл. 2.3) двухкомпонентной системы, содержащей ω% вещества *А*, постройте диаграмму фазового состояния системы.

*Таблица 2.3*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Содержа-ние А, ω, % | *Т*, К | Содержа-ние А, ω, % | *Т*, К | Содержа-ние А, ω, % | *Т*, К |
| 0 | 1349 | 40,0 | 1019 | 71,0 | 1193 |
| 10,0 | 1308 | 50,0 | 1103 | 75,3 | 1177 |
| 20,0 | 1236 | 64,0 | 1200 | 82,2 | 1247 |
| 30,0 | 1123 | 66,7 | 1203 | 100 | 1397 |

Считая, что общая масса системы составляет 1 кг, рассчитайте по диаграмме состав и соотношение фаз при температуре *Т* и общем содержании компонента А в системе ω,% (табл. 2.4).

*Таблица 2.4*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *Т*, К | 1020 | 1050 | 1100 | 1150 | 1200 | 1250 | 1270 | 1300 | 1200 | 1100 |
| А, ω % | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 50 | 60 | 65 | 70 | 85 |

**Задача 2.** Найдите концентрации: молярную, моляльную, молярную долю каустической соды (NaOH) в растворе, если ее массовая доля ω, а плотность раствора ρ (табл. 2.5).

*Таблица 2.5*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| ω | 0,02 | 0,06 | 0,10 | 0,14 | 0,16 | 0,18 | 0,20 | 0,24 | 0,30 | 0,40 |
| ρ, кг/м3 | 1020 | 1065 | 1109 | 1153 | 1175 | 1197 | 1219 | 1263 | 1328 | 1430 |

**Задача 3.** Криоскопическая константа воды *К*з = 1,86. Определите, при какой температуре будет замерзать водный раствор поваренной соли, содержащий массу воды *g*1  и массу соли *g*2 (табл. 2.6).

*Таблица 2.6*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *g*1 , г | 100 | 95 | 100 | 90 | 98 | 100 | 98 | 97 | 96 | 95 |
| *g*2  , г | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 1,5 | 1,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |

**Задача 4.** Чему равна активность воды в разбавленных растворах солей при *Т* = 100 °С, если давление насыщенного пара воды над раствором имеет значение *Р* (табл. 2.7)

*Таблица 2.7*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *Р*, ГПа | 920 | 925 | 933 | 936 | 940 | 943 | 951 | 957 | 960 | 962 |

**Задача 5.** Как изменится объем водного 40 %-го раствора этанола, если к его большому объему добавить этанол, масса которого *m* (табл. 2.8). Парциальный мольный объем этанола равен 55,0 см3/моль.

*Таблица 2.8*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *m*, кг | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,09 | 0,10 | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 0,14 |

**2.19. Лабораторные работы**

**Работа.1. Построение диаграммы плавкости бинарной**

**смеси веществ**

*Цель работы:* построить диаграмму температура начала кристаллизации – состав, определить тип бинарной системы, найти эвтектическую температуру, состав эвтектики.

*Приборы, посуда, реактивы:* электроплитка, термометр со шлифом, водяная баня – стакан на 150–200 мл, 5–7 пробирок с различными составами смеси двух веществ.

*Порядок выполнения работы.* Диаграммы состояния различных систем строят на основании опытных данных. Наиболее распространенный метод – метод термического анализа, в основе которого лежит наблюдение за скоростью охлаждения расплавов чистых веществ и смесей.

Для построения диаграммы необходимо взять 5–7 пробирок с различными составами бинарной смеси и определить для каждого состава температуру начала кристаллизации. Для этого в стакане на 150–200 мл нагревают воду, помещают в стакан пробирки с исследуемыми смесями и выдерживают до полного расплавления содержимого пробирок. Поочередно вынимают пробирки из водяной бани и, помешивая и охлаждая исследуемую смесь на воздухе, измеряют температуру начала кристаллизации при помощи термометра.

Результаты измерений заносят в табл. 2.9.

*Таблица 2.9*

Таблица 12

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| №  смеси | Содержание | | | | Температура начала кристаллизации, °°°С |
| нафталина | | дифениламина | |
| г | % | г | % |
| 1  2  3  4  5 |  |  |  |  |  |

Температуру начала кристаллизации можно также определить как температуру исчезновения последнего кристалла при нагревании (плавлении) смеси. Температуру плавления для чистых веществ можно взять из справочника.

По результатам измерений строят диаграмму температура – состав.

*Требования к отчету*. В отчете должны быть приведены краткое описание порядка выполнения работы, таблица полученных данных, диаграммы плавкости исследуемой системы. По виду полученной диаграммы определить тип бинарной системы. По точке пересечения правой и левой ветвей диаграммы определить температуру плавления эвтектики и эвтектический состав системы.

**Работа 2. Определение молярной массы суперпластификатора**

**для бетонов методом криоскопии**

*Цель работы:* познакомиться с наиболее простыми закономерностями фазовых равновесий двухкомпонентных систем; научиться определять молярную массу веществ методом криоскопии.

*Приборы, посуда, реактивы:* термометр с ценой деления 0,1°С, криостат, растворитель диметилсульфоксид, растворенное вещество.

*Порядок выполнения работы.*Кристаллизация жидкости происходит тогда, когда давление ее паров становится равным таковому над твердой фазой (льдом). Давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над твердой фазой при более низкой температуре. Зная навески растворенного вещества и растворителя и определив экспериментально понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем, можно найти молекулярную массу растворенного вещества по формуле:

.

Температуры замерзания и криоскопические константы для некоторых растворителей приведены в табл. 2.10. *Таблица 2.10*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Растворитель | Криоскопическая константа К3 | Температура замерзания, °С |
| Камфора | 40 | 178 |
| Диметилсульфоксид | 4,7 | 18,4 |
| Вода | 1,86 | 0 |

Вариант 1. Во внутреннюю пробирку криостата (рис. 2.28) наливают 30–50 г диметилсульфоксида (массу диметилсульфоксида определяют по разнице между пустой и наполненными пробирками) и вставляют пробку с термометром. В охлаждающую емкость наливают воду с температурой +10 ... +14 °С. В криостат вставляют внешнюю пробирку, а затем в нее – внутреннюю пробирку с диметилсульфоксидом.

Рис 2.28. Схема криостата

*1* – внутренняя пробирка; *2* – внешняя пробирка (рубашка);

*3* – мешалка; *4* – термометр; *5* – емкость с хладагентом

*2*

*5*

*1*

*4*

*3*

Предварительно определяют температуру замерзания, перемешивая жидкость во внутренней пробирке до появления первых кристаллов (жидкость мутнеет). Внутреннюю пробирку вынимают и нагревают (достаточно тепла руки) до исчезновения кристаллов. Затем ее опять вставляют в криостат и начинают охлаждать, одновременно перемешивая. Перемешивание прекращают за 1 ... 2 °С до температуры замерзания и ждут до тех пор пока жидкость не переохладится на 0,5 ... 1 °С ниже температуры замерзания, после чего опять начинают перемешивать. В результате выделения скрытой теплоты кристаллизации температура начнет подниматься. Максимальную температуру подъема считают температурой замерзания. Опыт повторяют еще раз.

Затем в пробирку с диметилсульфоксидом добавляют известное количество исследуемого вещества (2–5 % от массы диметилсульфоксида) и после растворения определяют температуру замерзания (как описано выше). По разности температур замерзания чистого диметилсульфоксида и раствора рассчитывают молярную массу исследуемого вещества.

В а р и а н т 2. Берут две тонкие ампулы, *d* = 2–3 мм, в первую наливают чистый растворитель, во вторую – раствор исследуемого вещества в данном растворителе с известным отношением масс растворенного вещества и растворителя. Ампулы аккуратно запаивают и прикрепляют к нижней части термометра. Термометр с ампулами помещают в холодильник и выдерживают до замерзания содержимого ампул. Затем термометр с ампулами помещают в стакан с водой, температура которой ниже температуры замерзания растворителя на 3 ... 4 °С. Очень медленно (иногда достаточно тепла руки) нагревают воду в стакане, помешивают ее термометром с ампулами. Наблюдают за плавлением содержимого ампул, отмечая по термометру температуру плавления как чистого растворителя, так и раствора. Опыт повторяют несколько раз, находят среднее значение Δ*Т* и определяют молярную массу вещества.

*Требования к отчету*. В отчете следует представить краткое описание порядка выполнения работы, основные расчетные формулы, схему криостата, экспериментальные данные, расчет молярной массы суперпластификатора.

**Работа 3. Определение теплоты образования одного моля**

**твердого раствора из двух твердых компонентов**

**при комнатной температуре.**

*Цель работы:*определить теплоту образования одного моля твердого раствора KCI · KBr калориметрическим методом.

*Приборы, посуда, реактивы*: сосуд Дьюара, термометр, выпрямитель, нагреватель с известным сопротивлением, тигель, муфельная печь, дистиллированная вода, соли KCI и KBr, твердый раствор KCI · KBr.

*Порядок выполнения работы.*Определить теплоту образования твердого раствора из твердых компонентов непосредственным измерением весьма трудно, так как процесс этот при комнатной температуре протекает весьма медленно. Поэтому задачу решают косвенным путем, определяя теплоту растворения расплава *Q*AB, и теплоты растворения компонентов *Q*A и *Q*B в одном и том же растворителе.

Теплота образования твердого раствора вычисляется по уравнению

.

Суммарную теплоемкость калориметрической системы определяют по методике, приведенной в работе 1 разд. 1.13.

Затем определяют теплоты растворения солей KCI и KBr в воде.

В калориметр помещают 200 мл дистиллированной воды, закрывают крышкой, в отверстия которой вставляют термометр и мешалку. Пробирку с навеской KBr (3 … 5 г) вставляют в отверстие крышки калориметра и закрепляют так, чтобы уровень воды был выше уровня соли в пробирке. Делают выдержку в течение 10–15 мин, чтобы соль приняла температуру калориметра, и начинают запись температур. Строят график *T* = *f*(τ) и графически определяют Δ*T´*.

Удельную интегральную теплоту растворения исследуемого вещества рассчитывают по уравнению



а удельную интегральную теплоту растворения KCI по уравнению



где *K* – тепловая константа калориметрической системы; *m*1 – навеска исследуемого вещества KBr; *m*2 – навеска KCI, г.

Определение удельной интегральной теплоты растворения *Q*3 твердого раствора KCI · KBr в воде проводят так же как делали для исходных солей.

Теплоту образования данного твердого раствора вычисляют по уравнению

.

По найденной удельной теплоте растворения твердого раствора вычисляют теплоту растворения одного моля раствора.

Твердый раствор KCI ⋅ KBr готовят заранее. Для этого тщательно измельчают 5 г KCI и 5 г KBr в ступке и загружают в тигель. Тигель с навеской помещают в сушильный шкаф и выдерживают 10–15 мин. при температуре 100 ... 150 °С, затем тигель щипцами переносят в печь, нагретую до 600 °С. Доводят температуру до 750 °С и оставляют при этой температуре на 15 мин. Выключают печь, через 10 мин вынимают тигель и охлаждают расплав на воздухе.

*Требования к отчету.* В отчете следует привести краткое описание хода работы, графики определения изменения температуры, расчеты теплот растворения солей в воде, расчет теплоты образования твердого раствора KCI ⋅ KBr.

**3. Поверхностные явления**

* 1. **Основные понятия и определения**

С уменьшением размеров частиц общая поверхность полученных частиц значительно увеличивается. Если взять кубик с ребром 1 см, то его поверхность составляет 6 см2. Если этот кубик раздробить на меньшие с ребром 1 нм, то общая поверхность всех кубиков составит 6·107 см2. Общий объем системы при этом останется прежним. Таким образом, при дроблении значительно увеличивается доля поверхностных молекул по отношению к молекулам, находящимся в объеме.

Поверхностные молекулы отличаются от тех, что находятся внутри. Внутренние молекулы имеют химические и физические связи с такими же молекулами. Поверхностные молекулы с одной стороны связаны с такими же по природе молекулами, а с другой – с молекулами соседней фазы, иными по природе и свойствам. Это приводит к возникновению на поверхности раздела особых поверхностных сил и избытка энергии – поверхностной энергии. Поэтому поверхностный слой молекул любого тела имеет иные физико-химические свойства. Физическая химия поверхностей изучает свойства любой поверхности, но особенно это важно для частиц очень малого размера. Для частиц с диаметром менее

1 мкм их свойства в основном определяются свойствами молекул поверхностного слоя.

Поверхность неразрывно связана с *дисперсностью*. Дисперсность (раздробленность) характеризуется величиной, обратной размеру частиц:

,

где *а* –размер по оси тела.

Совокупность дисперсных частиц вместе с окружающей их средой представляет собой *дисперсную систему*. В этой системе частицы называются *дисперсной фазой*, а окружающая их сплошная среда – *дисперсионной средой*.

Для дисперсных систем характерна *гетерогенность* – наличие межфазной перегородки, границы, отделяющей одну фазу от другой, дисперсную фазу от дисперсионной среды.

Межфазный слой представляет собой область постепенного, плавного перехода структуры и свойств от одной фазы к другой. Процессы, идущие при формировании межфазного (поверхностного) слоя, при изменении свойств и структуры этого слоя называются *поверхностными явлениями*.

Поверхностные явления можно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начала термодинамики для поверхностей.

Напишем это уравнение с учетом основных поверхностных явлений:

*dG* = – *SdT* + *VdP* + ∑μ*id*ν*i* + σ*ds* + ϕ*dg* ,

где σ – поверхностное натяжение; *s* – площадь поверхности; ϕ – потенциал; *g* – количество электричества.

На основании этого уравнения можно сказать, что поверхностная энергия, характеризуемая выражением σ*ds*, может переходить в другие виды энергии: энергию Гиббса, теплоту, механическую энергию, химическую энергию, электроэнергию, т. е. поверхностные явления можно представить как процессы превращения поверхностной энергии в другие виды. Такими процессами являются адгезия и смачивание, адсорбция, электроповерхностные явления, изменение реакционной способности с изменением дисперсности.

Системы с развитой поверхностью термодинамически нестабильны, существовать в таком виде системам термодинамически не выгодно. Такие системы стремятся уменьшить свою поверхностную энергию.

Это реализуется в основном двумя способами: а) снижением общей поверхности системы (частицы слипаются, коагулируют, агрегируют, т.е. укрупняются или меняется геометрия поверхности, снижается число выступов и впадин, частица стремится приобрести форму, близкую к шарообразной); б) на поверхности идут процессы взаимодействия с молекулами из окружающей среды по избыточным энергетическим центрам, по химическим связям поверхности, в результате снижается поверхностная энергия без увеличения размеров частиц. В последнем случае имеют место такие поверхностные явления, как адгезия, смачивание, адсорбция, электроповерхностные явления и т.д.

**3.2. Поверхностная энергия, поверхностное натяжение**

Капли дождя имеют форму, близкую к сферической. В невесомости капля жидкости имеет форму правильного шара.Если в теплую воду ввести каплю анилина, имеющую плотность близкую к плотности воды, то анилин в воде примет форму правильного шара (рис. 3.1). При такой форме для данного объема поверхность наименьшая по сравнению с другими формами. Поверхностный слой жидкости удерживает такую форму благодаря тончайшему слою поверхностных молекул, подобно эластичной стенке шара, наполненного газом.

Характеристикой энергии для поверхностного слоя жидкости является *поверхностное натяжение* (σ).

Оно обусловлено нескомпенсированным полем сил молекулярного слоя на поверхности. Молекулы поверхности как бы испытывают постоянную силу втягивания в объем и сжимают поверхность капли (рис. 3.2).

Рис. 3.1. Капля анилина в воде

Рис. 3.2. Схема взаимодействия молекул внутри частиц

и на поверхности

Можно дать несколько определений поверхностного натяжения. Под поверхностным натяжением понимают силу, действующую тангенциально на единицу длины поверхности, Н/м (рис. 3.3). Поверхностное натяжение можно понимать как работу, необходимую для образования единицы новой поверхности системы, Дж/м2. Второе определение более универсально.

Рис. 3.3. Схема действия

поверхностных сил

Термодинамическое определение поверхностного натяжения – это частная производная от любого термодинамического параметра по площади поверхности раздела фаз при постоянстве соответствующих параметров, количества вещества компонентов системы и заряда поверхности.

Запишем уравнение

*dG* = – *SdT* + *VdP* + ∑μ*id*ν*i* + σ*ds* + ϕ*dg* ,

отсюда

.

Аналогичные выражения можно записать для других термодинамических параметров:



Поверхностное натяжение жидкостей определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Чем больше эти силы, тем больше поверхностное натяжение. Для некоторых жидкостей поверхностное натяжение на границе с воздухом имеет такие значения: вода ≈ 72 мДж/м2, этанол ≈ 22 мДж/м2, бензол ≈ 28 мДж/м2, ртуть ≈ 474 мДж/м2.

Для характеристики твердых поверхностей более подходит понятие *удельной поверхностной энергии*. Это понятие имеет более широкий смысл, оно может применяться и к жидким поверхностям. У твердых тел, чем больше, чем прочнее межатомные и межмолекулярные связи, тем больше работа по разрыву этих связей и образованию новой поверхности. Тем больше для таких тел удельная поверхностная энергия.

При измельчении твердых тел возрастает поверхностная энергия системы. Чем мельче мы дробим, тем сильнее возрастают необходимые для этого энергетические затраты. Для снижения энергетических затрат при получении высокодисперсных систем в технологической практике используют химические добавки. Такие добавки, взаимодействуя с образующейся поверхностью, снижают поверхностную энергию и энергетические затраты на образование новой поверхности.

**3.3. Когезия, адгезия, смачивание и растекание жидкостей**

Сцепление атомов и молекул друг с другом внутри однородной системы обусловлено *когезией. Работа когезии* *W*K определяется энергией, необходимой для разрыва тела по сечению, равному единице площади (рис. 3.4).

Рис. 3.4. Схема образования новых поверхностей

1 м

1 м

σ

σ

В результате разрыва образуются две новые поверхности, каждая из которых имеет поверхностную энергию σ. Значит, *W*K = 2σ.

Для идеальных твердых тел работа когезии соответствует прочности на разрыв. Для реальных тел из-за дефектов структуры прочность на разрыв гораздо меньше работы когезии.

Стремление системы к уменьшению поверхностной энергии может проявляться в процессах адгезии и смачивания.

Межфазное взаимодействие или взаимодействие между поверхностями разных по природе тел называются *адгезией* (прилипанием). Адгезия непосредственно связана с такими явлениями, как смачивание. Для хорошей адгезии между двумя твердыми телами нужно хотя бы одно из них перевести в жидкое состояние. Эти явления широко используют в технике. Например, при получении бетона необходима хорошая адгезия цементной суспензии к заполнителям, при подборе краски – адгезия к поверхности и многое другое.

Адгезия – процесс самопроизвольный, это результат стремления системы к снижению поверхностной энергии, компенсация ненасыщенных поверхностных центров за счет взаимодействия с другой фазой.

Адгезию можно представить как образование новой межфазной поверхности. Возьмем две единицы поверхности на границе с воздухом. Например, поверхность жидкости и поверхность твердого тела (можно две жидкости, можно два твердых тела). Соединим эти поверхности. Образуется из двух одна межфазная поверхность с поверхностным натяжением σт - ж (рис. 3.5).

σ*Т-Ж*

σж - г

σт - ж

σт - г

Рис. 3.5. Схема образования межфазной поверхности

Изменение энергии Гиббса этого процесса будет равно

Δ*G* = *G*конеч – *G*нач = σт - ж – σж - г – σт - г.

Так как энергия Гиббса и работа, как известно, связаны соотношением Δ*G =* – *W*А , получим

*W*А= σж - г + σт - г – σт – ж.

Это уравнение называется уравнением Дюпре. *W*А – *работа адгезии*.

Работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение исходных компонентов и чем меньше межфазное натяжение образовавшейся системы.

Межфазное натяжение в системе станет равным нулю, если произойдет полное растворение фаз друг в друге:

*W*А = σж - г + σт - г– 0 = σж - г + σт - г.

Учитывая выражение для работы когезии, можно написать



Механизм адгезии довольно сложен. Существует несколько представлений о механизме адгезии.

Любая, даже очень гладкая поверхность имеет микровыступы, зазоры. Жидкая фаза затекает за эти выступы, во впадины, застывает. В результате две поверхности прочно механически удерживаются вместе (рис. 3.6).

Рис. 3.6. Схема образования

адгезионной связи

Адгезию можно представить как проявление межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. С этой точки зрения, чем ближе по строению вещества, тем прочнее адгезионная связь между ними.

Электрическая теория объясняет процесс адгезии возникновением двойного электрического слоя на границе фаз. Разделение фаз, как и разделение обкладок конденсатора, приводит к увеличению разности потенциалов и препятствует разъединению фаз.

Возможен диффузионный механизм. Известно, что если две разнородные гладкие поверхности плотно прижать на некоторое время, то пройдет взаимная диффузия поверхностных атомов и молекул в поверхностные слои соседних фаз. Поверхности прочно соединятся.

Наконец, химическое взаимодействие приводит к соединению разнородных фаз.

Процессы адгезии обусловливают прочность соединения с поверхностью лакокрасочных и иных покрытий, соединения цементных смесей с поверхностью, с заполнителями в бетонах, соединения конструктивных деталей при их склеивании и т. д.

Адгезия лучше происходит, если хотя бы одна фаза жидкая. В этом случае площадь контакта двух фаз наибольшая. При этом адгезия неразрывно связана с таким поверхностным явлением, как смачивание.

*Смачивание* – поверхностное явление, представляющее взаимодействие жидкости с поверхностью твердого тела или другой жидкости при одновременном контакте этих фаз с третьей фазой, чаще газовой.

Количественно процессы смачивания можно охарактеризовать с помощью краевого угла смачивания (рис. 3.7).

σж - г

σт - г

σт - ж

θ

θ

θ

Рис. 3.7. Схема образования краевых углов смачивания

Капля в условиях равновесия на поверхности тела образует с поверхностью определенный угол θ. Величина этого равновесного краевого угла θ определяется составляющей трех сил σт - ж, σж - г и σт - г. При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

σт - г = σт - ж+ σж - г ∙ cos θ.

Это уравнение Юнга – Лапласа.

Чем меньше угол θ и больше cos θ, тем лучше смачивается поверхность данной жидкостью. Считают, что если угол θ < 90°, – поверхность смачивается, если угол θ > 90°– поверхность не смачивается, если угол θ = 0, – имеет место полное смачивание ( кварц – вода ), если угол θ = 180°,– полное несмачивание (практически не бывает). Реально краевой угол смачивания в системе жидкость – твердое тело – газ не превышает 150º.

Если поверхность смачивается водой, – это *гидрофильная* поверхность. Если поверхность не смачивается водой, – это *гидрофобная* поверхность.

Можно увеличить или уменьшить краевой угол, а значит, и смачивание поверхности данной жидкостью. Смачивание улучшится, если снизить поверхностное натяжение σж - г. Такой эффект достигается введением в жидкость типичных ПАВ на границе жидкость – газ, например, мыла. Введением электролитов можно снизить поверхностное натяжение σт - ж, что также приведет к улучшению смачивания.

Уравнение Юнга – Лапласа справедливо для условий равновесия капли на идеально гладкой поверхности. Реальные поверхности твердых тел шероховаты. Это приводит к увеличению истинной поверхности контакта твердого тела и жидкости за счет смачивания микровыступов и микровпадин шероховатой поверхности, что сказывается на величине краевого угла смачивания. Связь между краевыми углами смачивания шероховатой и гладкой поверхности определяется уравнением Венцеля – Дерягина:

θш = *K*·θ,

где *K* – величина, показывающая отношение площадей шероховатой и гладкой поверхности.

Если поверхность не смачивается (θ > 0), увеличение шероховатости приводит к увеличению макрокраевого угла. Если поверхность смачивается (θ < 0), с увеличением поверхности уменьшается угол θш.

Между адгезией и краевым углом смачивания существует связь.

Напишем уравнение для работы адгезии:

*W*A = σж - г  + σт - г  – σт – ж.

Уравнения Юнга – Лапласа представим в таком виде:

σт - г  – σт - ж  = σж - г cos θ.

В первое уравнение вместо выражения σт - г – σт -ж подставим его значение из второго уравнения, получим

*W*A = σж - г  + σж - г cos θ = σж - г  (1+ cos θ).

Это уравнение показывает связь между работой адгезии и краевым углом смачивания.

Выражение σт – г – σт - ж = σж - г(cos θ) = *W*см называют *работой смачивания*. Отсюда можно показать связь между работой адгезии и работой смачивания:

*W*A *= W*см*+* σж – г.

Регулирование процессов смачивания поверхностей дисперсных материалов имеет большое значение в промышленности.

Прежде всего – это процессы очистки поверхностей от жировых загрязнений и процессы стирки с использованием типичных ПАВ. Моющие средства улучшают смачивание жировых загрязнений, повышают их способность растворяться в воде и удаляться с поверхности материалов.

Гидрофобизация поверхности, т.е. снижение смачиваемости применяется при получении масляных красок. Высокодисперсные гидрофильные пигменты и наполнители гидрофобизируют введением соответствующих ПАВ, которые химически взаимодействуют с поверхностью пигментов, делают их гидрофобными, хорошо растворяющимися в масляной фазе.

Гидрофобизированный аналогичным образом наполнитель, например, высокодисперсный мел, можно использовать при получении полимерных строительных материалов. Существует практика применения гидрофобизированного мела в качестве гидро- и теплоизолирующего материала при прокладке некоторых видов теплотрасс.

**3. 4. Адсорбция. Адсорбционное уравнение Гиббса**

Стремление системы уменьшить поверхностную энергию проявляется в виде адсорбции. *Адсорбция* представляет собой процесс самопроизвольного концентрирования компонентов из объема фаз на границе раздела между ними.

Например, молекулы адсорбирующегося вещества из раствора сосредотачиваются на границе раздела с воздухом или на поверхности твердой фазы (рис. 3.8).

Рис.3.8. Схема адсорбции молекул на границе раздела   
жидкость – газ (*а*) и жидкость – твердое тело (*б*)

Ж

Ж

Т

Г

*а*

*б*

Более плотная фаза обычно называется *адсорбентом.* Вещество, которое перераспределяется и концентрируется на границе раздела фаз, называется *адсорбатом.*

Адсорбцию делят на физическую и химическую. Физическая адсорбция осуществляется за счет относительно слабых сил Ван-дер-Ваальса. Такая адсорбция сопровождается небольшим тепловым эффектом (5–20 кДж/моль).

Физическая адсорбция обратима. Например, при повышении температуры происходит обратный процесс – *десорбция* адсорбированного вещества с поверхности.

Химическая адсорбция осуществляется за счет образования химических связей между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента. Например, адсорбция СО2на поверхности оксида кальция СаО приводит к образованию на поверхности карбоната кальция, т.е. к образованию новой химической связи. Такой вид адсорбции сопровождается тепловым эффектом ≈ 200–400 кДж/моль.

Количественно адсорбцию можно описать двумя методами: а) методом слоя конечной толщины – количество вещества или масса вещества, находящегося на единице площади раздела фаз или приходящегося на единицу массы адсорбента (*А*); б) методом избыточных концентраций – избыток концентрации адсорбента на поверхности раздела фаз по сравнению с концентрацией в объеме фазы. также относящийся к единице площади или единице массы адсорбента (*Г*, гиббсовская адсорбция).

Процессы адсорбции описывает фундаментальное уравнение Гиббса. Напишем объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики с учетом поверхностной и химической энергии:

*dU* = *TdS* + σ*ds* + ∑μ*id*ν*i*,

интегрируем это уравнение, затем возьмем полный дифференциал:

*dU* = *TdS* + *SdT* + σ*ds* + *sd*σ + ∑μ*id*ν*i*+ ∑ν*i**d*μ*i*.

Подставим вместо *dU* его значение из предыдущего уравнения, сделаем сокращения:

*SdT* + *sd*σ + ∑ν*i**d*μ*i* = 0.

При постоянной температуре *SdT* = 0, поэтому:

*sd*σ + ∑ν*i**d*μ*i* = 0 ⇒ –*sd*σ = ∑ν*i**d*μ*i*.

Pазделим обе части на *s*, в результате получим дифференциальную форму фундаментального адсорбционного уравнения Гиббса:

–*d*σ = ∑*Гi**d*μ*i*,

где *Гi*= ν*i*/*s* – избыток адсорбата на единице площади раздела фаз.

На практике удобно применять уравнение Гиббса в другом виде. Для одного моля одного компонента при постоянстве химических потенциалов других компонентов можно записать



Для системы, находящейся в состоянии химического равновесия, химический потенциал адсорбирующегося вещества одинаков во всех фазах, в том числе и в адсорбционном слое. Учитывая, что для растворов *d*μ*i* = *RT d*ln*ai*, получим для уравнения Гиббса



или окончательно 

Для разбавленных растворов вместо активности можно использовать концентрацию адсорбата:



Если адсорбция происходит из газовой фазы, то используется уравнение



Производная  называется *поверхностной активностью*:

.

Она служит характеристикой поведения веществ при адсорбции. Если с повышением концентрации (активности) вещества в растворе снижается поверхностное (межфазное) натяжение, , такое вещество называется *поверхностно-активным* (ПАВ) на данной границе раздела фаз. Если , то вещество называют *поверхностно-инактивным* на данной границе раздела фаз (ПИАВ). Например, типичные мыла – это поверхностно-активные вещества на границе раздела жидкость – газ. При растворении мыла в воде его молекулы будут располагаться на поверхности воды, на границе с воздухом, снижая поверхностное натяжение жидкости (рис. 3.9). Причем на поверхности окажется гораздо большая часть молекул, чем останется в жидкости.

Молекулы будут ориентироваться таким образом, что их органическая часть будет направлена в воздух, а группа –COO– – в воду. Чем больше концентрация ПАВ в растворе, тем больше снижается поверхностное натяжение в результате все увеличивающейся адсорбции.

Рис. 3.9. Схема адсорбции

молекул ПАВ на границе

воды и воздуха

Эти процессы и отражают уравнения Гиббса.

Используя зависимость σ от *С,* можно построить график. Методы определения σ довольно просты, поэтому обычно строят график σ = *f(C)* (рис. 3.10, *а*). Затем из этого графика получают график функции *Г* = *f(C)* (рис. 3.10, *б*).

σ

*С*

*Г*

*С*

*Г∞*

Рис. 3.10. Изотермы поверхностного натяжения (*а*)

и адсорбции *(б*) ПАВ

Такие графики имеют название *изотерм* поверхностного натяжения и адсорбции соответственно, где *Г∞* – *емкость монослоя*, предельная адсорбция – максимальное количество вещества данного ПАВ, которое способно адсорбироваться на данной границе раздела фаз.

* 1. **Адсорбция паров и газов на твердой поверхности.**

**Уравнения Генри, Ленгмюра, БЭТ, Фрейндлиха**

При малых концентрациях величина адсорбции пропорциональна концентрации адсорбирующегося вещества (или давлению газа при адсорбции газа). Эта зависимость может быть выражена уравнением Генри:



где *K*Г  – константа Генри; *С*  – концентрация адсорбента в растворе; *Р* – давление газа, если адсорбция идет из газовой фазы.

В соответствии с уравнением Генри величина адсорбции пропорциональна концентрации или давлению. Но эти уравнения справедливы для низких концентраций и давлений, где соблюдается прямая зависимость. При повышении концентрации или давления наблюдаются отклонения от закона Генри. Кривая адсорбции имеет вид, представленный на рис. 3.11.

Рис. 3.11. Зависимость адсорбции от концентрации

*А*

*С(Р)*

Учесть отклонения от закона Генри позволяет адсорбционная теория Ленгмюра. В теории используются следующие допущения: а) адсорбция локализована на отдельных центрах поверхности;

б) адсорбционные центры энергетически эквивалентны; в) адсорбирующиеся молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Адсорбционные уравнения Ленгмюра имеют следующий вид:

; ,

где *K* – константа адсорбционного равновесия; *A*∞ – предельная адсорбция, емкость монослоя. Константа адсорбции характеризует энергию взаимодействия адсорбента и адсорбата в данных условиях.

Зависимость величины адсорбции от концентрации представлена на рис. 3.12. На кривой можно выделить три участка. Первый характеризует адсорбцию при малых концентрациях адсорбата, второй – при средних значениях, третий – при высоких значениях концентрации адсорбата, когда кривая идет параллельно оси концентраций.

При малых концентрациях (*С* → 0) величиной *KС* в знаменателе можно пренебречь. Уравнение приобретает вид, подобный уравнению Генри:

*А* = *А*∞ *КС*.

Рис. 3.12. Изотерма адсорбции и емкость монослоя

## I

## А

## С

*А*∝

## II

## III

Для средних концентраций применяют полное уравнение Ленгмюра. При больших концентрациях величина *K·С* в знаменателе значительно больше единицы, тогда

*А* = *А*∞.

То есть, происходит адсорбция на всех центрах поверхности, дальнейшее увеличение концентрации не влияет на величину адсорбции. По изотерме адсорбции можно найти емкость монослоя *A*∞ (см. рис. 3.12).

Зная значение *A*∞ (моль/г) и площадь, которую занимает одна молекула адсорбата на поверхности адсорбента *S*0, можно найти удельную поверхность адсорбента:

*S*уд = *А*∞ *NА S*0.

Удельная поверхность является одной из важнейших характеристик дисперсных материалов, так как она определяет не только их адсорбционную емкость, но и реакционную способность в гетерогенных процессах и, как следствие, свойства готовых изделий.

Не пористые адсорбенты (кварцевый песок, барит, мел и т.п.) имеют относительно малую поверхность *S*уд= 103–104 м2/кг. Высокопористые адсорбенты имеют весьма развитую поверхность. Так удельная поверхность глинистых минералов составляет от 4·104–8·105 м2/кг , силикагеля – 4·105– 5·105 м2/кг , активированного угля – 3·105–106 м2/кг.

Зная удельную поверхность *S*уд и емкость монослоя *A*∞, можно найти *S*0, так называемую посадочную площадку одной молекулы:



Поменяв местами числитель и знаменатель в уравнении Ленгмюра и сделав некоторые преобразования, получим линейную форму уравнения:



Построим график 1/*А* = *f* (1/C) (рис. 3.13). Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат дает величину 1/*A∞.*, отсюда найдем значение *A∞.*

Рис. 3.13. Схема графического решения уравнения Ленгмюра

1*/A*

1*/A∝*

1*/С*

α

Угловой коэффициент tg*a* = 1/( *A∞K*). Зная *A∞*, найдем константу адсорбции *K*.

Для характеристики средней части изотермы (второго участка) можно использовать уравнение Фрейндлиха:

.

где *K* и *n* – постоянные.

Прологарифмируем уравнение

.

Это уравнение прямой. Построив график ln*A* = *f*(ln*Р*), можно найти значение *K* и *n.*

Уравнения Генри, Ленгмюра, Фрейндлиха можно использовать только для мономолекулярной адсорбции. В ряде случаев мономолекулярный слой не компенсирует избытка поверхностной энергии. Адсорбтив продолжает концентрироваться на поверхности, образуя второй и последующие слои молекул (рис. 3.14).

Рис. 3.14. Схема полимолекулярной

адсорбции

Этот вид адсорбции описывает уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер):



где *Рs* – давление насыщенного пара; *С* – константа, равная отношению *K*0 константы адсорбции к константе конденсации.

Для расчетов чаще применяют линейную форму уравнения:



График полимолекулярной адсорбции имеет вид, представленный на рис. 3.15. При адсорбции вначале на границе раздела фаз адсорбируется один слой молекул, что отражается на графике первым плато, затем с повышением концентрации ПАВ в растворе или давления газа образуется второй и последующие слои молекул, что отражается на изотерме адсорбции появлением соответствующих плато.

Иногда при изучении адсорбции мы получаем вид изотермы, приведенный на рис. 3.16. Это значит, что при определенном давлении (концентрации) адсорбата процессы адсорбции сопровождаются конденсацией газовой фазы адсорбата в порах адсорбента. Это явление возможно, если поверхность пор адсорбента хорошо смачивается жидкостью, образующейся в результате конденсации газа. В этом случае образующаяся жидкость втягивается в поры, обеспечивая тем самым специфическую адсорбционную способность пористого тела.

Рис.3.15. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Г

*С*

Рис. 3.16. Изотерма адсорбции

с капиллярной конденсацией

*С*

Одним из уравнений, описывающих процессы капиллярной конденсации, является уравнение Кельвина – Томпсона:



где *VМ* – молярный объем конденсированного адсорбата; *r* – радиус мениска жидкости в порах; *РS* – давление насыщенного пара над поверхностью жидкости; *Р* − давление насыщенного пара над мениском.

Из уравнения следует, что при смачивании (отрицательная кривизна мениска) конденсация наступает при давлении пара меньшем, чем *РS * (рис. 3.17).

Если провести процесс адсорбции, затем процесс десорбции на пористой поверхности (т.е., где есть капиллярная конденсация), то обнаружим явление гистерезиса (рис. 3.18). Величина гистерезиса зависит от формы пор адсорбента.

Рис. 3.17. Схема смачивания капилляра

*r*

Рис. 3.18. Гистерезис при капиллярной конденсации

## А

*Р*/*Рs*

**3.6. Адсорбция из растворов.** **Молекулярная**

**адсорбция из растворов**

Ранее была рассмотрена адсорбция на свободной поверхности адсорбента. При адсорбции из растворов необходимо учитывать тот факт, что поверхность адсорбента всегда находится в контакте с молекулами растворителя. Изотермы адсорбции из растворов имеют в общем такой же характер, как изотермы адсорбции из газов. Для них можно применять те же уравнения, но с учетом ряда особенностей. Адсорбция молекул адсорбата на поверхности адсорбента происходит в результате вытеснения с этой поверхности молекул растворителя. В контакте с растворителем находятся также и молекулы адсорбата. Поэтому адсорбция из растворов имеет ряд особенностей:

Влияние среды: а) чем хуже адсорбируются молекулы растворителя, тем лучше адсорбция адсорбата (чем больше поверхностное натяжение среды, тем хуже адсорбция среды и тем лучше адсорбция адсорбата); б) чем хуже растворимость в растворителе молекул адсорбата, тем лучше их адсорбция. (Правило – Дюкло Траубе: чем длиннее “хвост” ПАВ тем лучше адсорбция из воды, тем хуже из органических сред.)

Свойства адсорбента и адсорбата: неполярные молекулы адсорбата лучше адсорбируются на неполярных адсорбентах, и наоборот. Правило Ребиндера: при адсорбции происходит выравнивание полярностей, т.е. адсорбция будет идти, если молекулы адсорбата имеют по полярности промежуточные значения между полярностью адсорбента и растворителя. Адсорбция будет тем сильнее, чем больше различаются значения полярностей адсорбента и растворителя.

На процессы адсорбции влияет температура. Физическая адсорбция уменьшается, химическая адсорбция увеличивается с повышением температуры.

С учетом перечисленных выше факторов молекулярную адсорбцию из растворов можно описывать уравнением Фрейндлиха или Ленгмюра. Гиббсовскую адсорбцию также можно рассчитать, но можно определить экспериментально, используя уравнение



где *С*0 и *С*Р – начальная и равновесная концентрации адсорбтива; *V* – объем раствора; *m* – масса адсорбента.

Вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, в основном сосредоточены в поверхностном слое. Их концентрация в растворе во много раз меньше. Для таких веществ можно считать, что *А* ≈ Г, т.е. абсолютная адсорбция и относительная гиббсовская адсорбция близки по значению. Поэтому можно приравнять и соответствующие уравнения:



Разделим переменные и получим



Проинтегрируем уравнение в пределах от *С* = 0 до *С* и от σ0 до σ соответственно. Получим



где σ0 и σ – поверхностное натяжение чистого растворителя и раствора на границе с воздухом.

*KdC* представим как *d*(1 + *KC*), тогда получим уравнение

.

Это уравнение называют уравнением Шишковского. Оно применимо лишь для веществ с высокой поверхностной активностью.

**3.7. Адсорбция из растворов ионов**

Выше были рассмотрены процессы молекулярной адсорбции из растворов. Адсорбция ионов из растворов электролитов имеет ряд особенностей. Адсорбция ионов избирательна, т. е. на положительно заряженных активных центрах поверхности будут адсорбироваться отрицательные ионы, а на отрицательно заряженных центрах – положительные ионы. Адсорбция ионов происходит на полярных адсорбентах; чем полярнее адсорбент, тем лучше адсорбция на нем из водных растворов. Адсорбция сопровождается образованием на поверхности раздела фаз так называемого двойного электрического слоя, о чем далее будет сказано подробнее.

Для одинаково заряженных ионов, чем больше собственный радиус иона, тем меньше он сольватирован и лучше поляризуется, тем лучше он адсорбируется. Существуют так называемые лиотропные ряды, где ионы расположены по возрастанию способности к адсорбции. Например, для катионов первой группы эта способность растет в ряду Li+1 < Na+1 < K+1 < Rb+1 < Cs+1, для анионов – в ряду Cl–1 < Br–1 < NO3–1 < I–1. С повышением заряда иона возрастает его способность к адсорбции (K+1 < Ca+2 < Al+3); (Fe+2 < Fe+3).

Адсорбция ионов из растворов, как правило, имеет химический характер. Это особенно наглядно при адсорбции на поверхности кристаллов тех ионов, которые уже имеются в составе кристаллов. Так, на поверхности карбоната кальция, в зависимости от условий, будут преимущественно адсорбироваться и достраивать кристаллическую решетку ионы СО3–2 или ионы Ca+2. Для подобного вида адсорбции существует правило Панета – Фаянса, согласно которому на кристаллической поверхности преимущественно адсорбируются те ионы из раствора, которые способны достраивать кристаллическую решетку и давать труднорастворимое соединение с ионами кристалла.

При адсорбции из растворов устанавливается адсорбционное равновесие – равновесие между ионами, адсорбировавшимися на поверхности твердого тела и ионами, находящимися в растворе. Если изменить состав раствора, например, ввести другие виды ионов, то может наблюдаться обмен между ионами твердого адсорбента и ионами того же знака, введенными в раствор. Такой процесс называют *ионообменной адсорбцией*.

Ионообменная адсорбция специфична, т.е. обмениваться способны только определенные виды ионов. Такая адсорбция не всегда обратима. Ионы в лиотропном ряду с большей адсорбционной способностью вытесняют с поверхности ионы, имеющие меньшую тенденцию к адсорбции. Возможен и обратный процесс, но для этого необходима повышенная концентрация в растворе ионов с меньшей адсорбционной способностью.

Ионный обмен сопутствует процессам приготовления и применения сырьевых строительных масс, оказывает существенное влияние на их реологические свойства, агрегативную устойчивость.

**3.8. Образование и строение двойного электрического слоя**

Возникновение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз, как и адсорбция, – результат взаимодействия двух соприкасающихся фаз, результат стремления системы к снижению поверхностной энергии. При образовании двойного электрического слоя происходит снижение поверхностного (межфазного) натяжения, ослабевает тенденция частиц дисперсной фазы к коагуляции (коалесценции). На поверхности частиц появляется одноименный заряд, что приводит к взаимному отталкиванию частиц, сохранению высокой дисперсности системы.

Существует несколько теорий образования ДЭС. Рассмотрим некоторые из них. Двойной электрический слой может образоваться в результате поверхностной ионизации. Например, при попадании в воду частиц иодида серебра при определенных условиях идет преимущественное растворение в воде ионов серебра Ag+. На поверхности частицы образуется избыточный отрицательный слой. В растворе будут находиться противоположно заряженные (положительные) ионы серебра, которые образуют вокруг частицы второй электрический слой.

В соответствии с другой теорией двойной электрический слой может образоваться на поверхности в результате избирательной адсорбции из раствора заряженных ионов одного вида. Поверхность заряжается. Вблизи поверхности в растворе формируется второй слой из противоположно заряженных ионов. Пример адсорбции ионов на кристаллах рассмотрен выше. Такие явления наблюдаются также при адсорбции, например, ионных ПАВ на границе раздела двух жидких фаз.

Третий механизм образования ДЭС – ориентирование полярных молекул сопряженных фаз так, что поверхность дисперсной фазы и прилежащего слоя дисперсионной среды образуют два противоположно заряженных слоя.

Строение двойного электрического слоя описывает современная теория Штерна. Hебольшой участок поверхности раздела фаз изображен на рис. 3.19.

ϕ0

ϕδ

ζ

δ

*B*

λ

*х*

*A*

Рис. 3.19. Строение двойного

электрического слоя

Твердая фаза заряжена отрицательно. Непосредственно к поверхности частиц примыкает плотный адсорбционный слой противоионов толщиной δ. Остальная часть противоионов образует диффузионный слой толщиной λ.

Наложенный на рисунок график зависимости величины потенциала ϕ поверхности от расстояния *х* в глубину раствора показывает характер падения потенциала. В пределах адсорбционного слоя идет резкое снижение (по прямой) потенциала ϕ до сравнительно небольших значений ϕδ на расстоянии δ от границы раздела фаз. При дальнейшем увеличении расстояния наблюдается более плавное “гашение” потенциала ионами противоположного знака. В диффузионном слое противоионов значение потенциала снижается экспоненциально с ростом расстояния *х*. На каком-то расстоянии потенциал поверхности будет полностью нейтрализован противоионами. В зависимости от расстояния можно посчитать величину потенциала ϕ*х*. Если расстояние *х* взять от начала диффузионной части ДЭС, то применимо уравнение



Если потенциал считать от начала границы раздела фаз, то следует применять уравнение

,

где χ = 1/λ – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя. Согласно теории растворов электролитов Дебая –Хюккеля,



где ε0 – электрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; *F* – число Фарадея; *I* – ионная сила раствора,

.

Если принять *х* – δ = λ = 1/χ, то получим соотношение



Следовательно, толщиной диффузной части ДЭС можно считать расстояние, на котором величина ϕδ снижается в *е* раз, т.е. в 2,718 раза.

Величина ϕδ обусловливает электростатическую составляющую отталкивания частиц в растворе, препятствует их сближению и коагуляции. Измерить эту величину довольно сложно. Поэтому на практике измеряют другую величину – ζ-потенциал (дзета-потенциал, электрокинетический потенциал). При движении заряженных частиц в дисперсионной среде двойной электрический слой разрывается, часть противоионов диффузионного слоя движется вместе с частицей. Движение происходит не по границе адсорбционного и диффузионного слоя, а по некой линии *АВ* (рис. 3.19), находящейся в диффузионном слое близко к этой границе. На границе скольжения *АВ* частица имеет потенциал ζ (электрокинетический потенциал). Значения ϕδ и ζ близки, в расчетах часто используют величину ζ вместо ϕδ.

Толщина диффузной части ДЭС в зависимости от условий колеблется от единиц до сотен нанометров. При увеличении в растворе концентрации индифферентных электролитов диффузионный слой сужается, падение потенциала до нулевой точки происходит ближе к границе раздела фаз. При повышении температуры усиливается тепловое движение ионов, и диффузный слой раздвигается в глубину раствора.

Во многих случаях величина электрокинетического потенциала определяет агрегативную устойчивость и технологические свойства строительных суспензий.

Можно рассчитать удельную адсорбцию из раствора ионов, формирующих двойной электрический слой, т.е. число ионов адсорбционного слоя, находящихся на единице поверхности сорбента. Для относительно слабо заряженных поверхностей применяют уравнение



В общем случае это уравнение имеет вид



где *С* – равновесная концентрация электролита на большом удалении от поверхности.

**3.9. Контрольные вопросы и задачи**

#### Вопросы и задания для самоподготовки

1. Как классифицируют поверхностные явления?
2. Что называется поверхностным натяжением жидкости?
3. Как изменяется поверхностное натяжение с температурой?
4. Что собой представляют процессы адгезии, смачивания?
5. Что называют работой адгезии, каков механизм адгезии?
6. Что представляет собой краевой угол смачивания и в каких пределах он может изменяться?
7. Как влияют на смачивание поверхностно-активные вещества?
8. В чем состоит особенность смачивания капиллярно-пористых тел?
9. Что называют гидрофобизацией? Где в строительной практике применяют процессы гидрофобизации?
10. Что называется адсорбцией, адсорбентом, адсорбатом?
11. Каковы особенности процессов адсорбции на границе раствор – воздух?
12. Какие вещества относятся к поверхностно-активным?
13. Что называют предельной адсорбцией и как она определяется?
14. Что такое посадочная площадка адсорбата и как она определяется?
15. Как определяется толщина адсорбционного слоя?
16. Что называют изотермой поверхностного натяжения, адсорбции?
17. Каковы особенности адсорбции на границе твердое тело – раствор?
18. Каков механизм образования ДЭС на поверхности раздела фаз?
19. Что понимают под толщиной плотной и диффузионной части ДЭС? Как можно определить толщину диффузионной части ДЭС?
20. Как влияют индифферентные электролиты на величину электрокинетического потенциала?
21. Напишите уравнения равновесия капли жидкости на поверхности.
22. Напишите уравнение работы смачивания. Укажите связь между работой адгезии и работой смачивания.
23. Объясните, как можно увеличить или уменьшить смачивание твердой поверхности данной жидкостью.
24. Приведите примеры практического применения явлений адгезии и смачивания в строительной индустрии.
25. Выведите адсорбционное уравнение Гиббса и укажите границы его применимости.
26. Напишите уравнение Бедекера – Фрейндлиха и укажите границы его применимости.
27. Напишите уравнение Ленгмюра. Сформулируйте основные постулаты теории Ленгмюра.
28. Приведите примеры применения явлений адсорбции в строительной практике, при производстве строительных материалов.
29. Сформулируйте правило Ребиндера.

# *Примеры решения задач*

**Задача 1.** Рассчитайте работу адгезии *W*А воды к полимерному покрытию, если поверхностное натяжение воды на границе с воздухом составляет 71,96 мДж/м2, а краевой угол смачивания равен 110°.

*Решение*. Для расчета воспользуемся уравнением



**Задача 2.** В 50 см3 раствора гидрофобизатора, концентрация которого *C*0 = 2 моль/м3, перемешали 10 г цемента. В результате адсорбции концентрация гидрофобизатора снизилась до *C*1 = 0,9 моль/м3.

Удельная поверхность цемента *S*уд = 5,3· 102 м2/кг. Найдите адсорбцию гидрофобизатора на цементе.

*Решение*. Расчет ведем по уравнению



**Задача 3.** Вычислите удельную поверхность цемента, если для образования монослоя на 15 г цемента адсорбировалось 1,618 см3 азота (объем приведен к 1,013⋅105 Па и 273 К). Адсорбция измерялась при температуре –195 ºС. Молекулярная посадочная площадка азота при данной температуре равна 16,2⋅10-20 м2.

*Решение*. Найдем количество вещества азота, адсорбированного 1 кг цемента (удельную адсорбцию)



Для дальнейших расчетов используем уравнение



**Задача 4.** Рассчитайте значение потенциала в точке, удаленной от поверхности частицы суспензии на расстояние *х* = 10 нм, если потенциал диффузного слоя φδ = 0,03 В, дисперсионной средой служит водный раствор NaCl с концентрацией 0,2 моль/м3, температура Т = 298 K, относительная диэлектрическая проницаемость раствора ε = 80.

*Решение*. Для слабозаряженных поверхностей .

Значение χ найдем из уравнения



Для определения *I* используем уравнение

.

Учтем, что для данной среды *I* = *C*, моль/м3, найдем значение χ



Значение потенциала φ на данном расстоянии от поверхности будет равно



**Задача 5.**  В растворе 1,1-валентного электролита с концентрацией

*С*0 = 1 моль/м3 и объемом *V* = 50 см3 диспергировано 10 г мела с удельной поверхностью 6,5⋅103 м2/кг. В результате адсорбции концентрация катиона снизилась до *С*1 = 0,8 моль/м3. Вычислите потенциал адсорбционного слоя частиц мела при *T* = 293 K.

*Решение*. Вычислим удельную адсорбцию катионов на поверхности частиц мела, воспользовавшись уравнением



Рассчитаем потенциал адсорбционного слоя по уравнению



### Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** Определите поверхностное натяжение жидкостей на границе с воздухом, если работа смачивания *W*см и работа адгезии *W*A жидкостей к поверхности СаСО3 даны в табл. 3.1.

*Таблица 3.1*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *W*см, мДж/м2 | 41,3 | 36,8 | 40,1 | 31,2 | 46,8 | 49,2 | 40,6 | 31,2 | 30,0 | 42,0 |
| *W*A, мДж/м2 | 78,4 | 81,6 | 71,2 | 84,1 | 88,2 | 90,1 | 90,2 | 79,2 | 72,6 | 92,3 |

**Задача 2.** Суперпластификаторы для бетонов более эффективны при концентрациях, формирующих на поверхности частиц цемента адсорбционный монослой. Рассчитайте расход суперпластификатора (в кг на 1 т цемента), если известны его молярная масса *М*, молекулярная площадка *S*0 и удельная поверхность цемента *S*уд (табл.3.2).

##### Таблица 3.2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *М*, г/моль | 810 | 912 | 968 | 746 | 874 | 985 | 850 | 990 | 845 | 986 |
| *S*0·1020, м2 | 182 | 120 | 82 | 128 | 142 | 107 | 98 | 156 | 204 | 110 |
| *S*уд, м2/кг | 350 | 315 | 269 | 310 | 320 | 350 | 364 | 420 | 600 | 420 |

**Задача 3.** Эффективная гидрофобизация достигается при формировании на гидрофобизируемой поверхности не менее трех адсорбционных слоев из молекул гидрофобизатора. Исходя из этого, определите расход гидрофобизатора (в кг на 1 т) на гидрофобизацию порошковых материалов, если известны их удельная поверхность *S*уд,молекулярная площадка гидрофобизатора *S*0 и его молярная масса *М* (табл.3.3).

##### Таблица 3.3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *S*0·1020,м2 | 26,2 | 25,8 | 40,7 | 62,0 | 45,6 | 38,8 | 42,9 | 56,4 | 52,7 | 55,1 |
| *S*уд, м2/кг | 4800 | 2420 | 1040 | 1880 | 5360 | 1280 | 5200 | 3200 | 3980 | 5200 |
| *М*, г/моль | 532 | 386 | 425 | 350 | 510 | 480 | 450 | 390 | 480 | 356 |

**Задача 4.** По данным зависимости поверхностного натяжения растворов ПАВ от их концентрации рассчитайте поверхностную активность *g* ПАВ для каждой из концентраций, приведенных в табл.3.4. Постройте график зависимости *g* от концентрации ПАВ.

##### Таблица 3.4

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Концентрация *С*, кмоль/м3 | Поверхностное натяжение σ (Н/м), по вариантам | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 0,00 | 72,0 | 74,1 | 72,3 | 73,2 | 73,5 | 72,8 | 71,2 | 72,5 | 73,1 | 71,9 |
| 0,02 | 59,8 | 67,0 | 62,9 | 65,3 | 56,3 | 58,2 | 68,2 | 57,4 | 66,0 | 58,4 |
| 0,04 | 51,3 | 57,4 | 55,6 | 60,4 | 40,6 | 48,2 | 58,1 | 46,1 | 62,2 | 47,9 |
| 0,06 | 43,6 | 52,6 | 48,8 | 56,2 | 36,6 | 40,4 | 55,3 | 40,9 | 58,3 | 41,2 |
| 0,08 | 38,4 | 49,2 | 45,1 | 53,8 | 30,4 | 34,5 | 51,6 | 36,8 | 55,9 | 36,1 |
| 0,10 | 35,7 | 47,4 | 42,8 | 51,5 | 25,7 | 31,0 | 49,0 | 34,2 | 53,6 | 34,0 |

**Задача 5.** По данным, приведенным в табл. 3.5, рассчитайте адсорбцию веществ на границе раствор – твердое тело, постройте и охарактеризуйте изотерму адсорбции *Г* = *f*(*С*р), укажите (ориентировочно, где это возможно) величину емкости адсорбционного монослоя *Г*∞. Mассу адсорбента *m* принять равной 10-3 кг, объем раствора адсорбата *V* – равным 10-4 м3.

##### Таблица 3.5

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *C*0·105 кмоль/м3 | *С*p·105 (кмоль/м3) по вариантам | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1,00 | 0,35 | 0,50 | 0,30 | 0,41 | 0,93 | 0,33 | 0,40 | 1,50 | 0,50 | 0,80 |
| 2,00 | 1,50 | 1,20 | 0,72 | 1,01 | 1,84 | 0,52 | 1,00 | 2,30 | 1,15 | 1,61 |
| 3,00 | 2,70 | 1,70 | 1,02 | 1,66 | 2,56 | 1,01 | 1,60 | 3,00 | 1,68 | 2,43 |
| 4,00 | 3,85 | 2,65 | 1,56 | 2,36 | 3,30 | 1,61 | 2,30 | 3,50 | 2,61 | 3,32 |
| 5,00 | 4,70 | 3,60 | 2,04 | 3,29 | 3,90 | 2,35 | 3,20 | 4,00 | 3,70 | 3,83 |
| 6,00 | 5,10 | 4,50 | 2,80 | 4,20 | 4,54 | 3,14 | 4,24 | 4,50 | 4,50 | 4,40 |
| 7,00 | 6,12 | 5,20 | 3,70 | 5,20 | 5,06 | 3,82 | 4,73 | 5,30 | 5,15 | 4,90 |
| 8,00 | 7,13 | 5,70 | 4,80 | 6,24 | 5,58 | 4,74 | 5,02 | 6,20 | 5,30 | 5,41 |
| 9,00 | 8,14 | 6,00 | 6,00 | 7,23 | 5,83 | 5,72 | 5,12 | 7,20 | 5,39 | 5,64 |

**Задача 6.** Рассчитайте толщину диффузной части двойного электрического слоя частиц суспензии в растворе 1,1-валентного электролита при температуре 298 K, если известны концентрация раствора *C* и относительная диэлектрическая проницаемость раствора ε (табл. 3.6).

Таблица 3.6

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *С,* моль/м3 | 0,41 | 0,50 | 1,00 | 1,20 | 0,30 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,80 | 1,00 |
| ε | 81,0 | 80,0 | 80,5 | 82,0 | 81,5 | 80,0 | 81,0 | 80,4 | 81,2 | 80,1 |

**Задача 7.** Вычислите значение удельной адсорбции ионов CO32- на единице поверхности на частицах мергеля, диспергированного в водном растворе Na2CO3, если ε = 81, *T* = 298 К, значение равновесной концентрации *С* и потенциала адсорбционного слоя φδ даны в табл.3.7.

*Таблица 3.7*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *С,* моль/м3 | 10 | 30 | 45 | 40 | 15 | 25 | 80 | 20 | 20 | 35 |
| φδ, В | 0,04 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,03 | 0,04 | 0,05 | 0,03 | 0,04 | 0,05 |

**3.10. Лабораторные работы**

**Работа 1. Определение изотермы поверхностного натяжения**

**растворов ПАВ методом наибольшего давления**

**пузырька воздуха**

*Цель работы*: знакомство с методом измерения поверхностного натяжения растворов; построение изотермы поверхностного натяжения и изотермы адсорбции на границе раствор – воздух; определение посадочной площадки молекулы ПАВ и толщины адсорбционного слоя.

*Оборудование, посуда, реактивы*: коническая колба с отводом объемом 100 мл; капилляр с пробкой; манометр водяной; эжектор; стакан; бюретка на 25 мл; тройник стеклянный – 2 шт; соединительные стеклянные и резиновые трубки; мерная пипетка на 1 мл; растворы ПАВ; дистиллированная вода.

*Порядок выполнения работы*.В основу работы положен предложенный П. А. Ребиндером метод наибольшего давления пузырька воздуха. Сущность метода заключается в преодолении сил капиллярного поднятия жидкости при ее выдавливании из капилляра под давлением газа (воздуха).

Избыточное давление газа Δ*Р*, которое необходимо приложить для преодоления капиллярного поднятия смачивающей жидкости в трубке, опущенной в эту жидкость, зависит от поверхностного натяжения жидкости σ и радиуса кривизны *r*M:

.

Максимальное давление, возникающее в процессе образования пузырька газа в жидкости и необходимое для его отрыва, является функцией радиуса капиллярной трубки *r*K. В процессе выдувания радиус кривизны пузырька *r*M приближается к радиусу капилляра *r*K. В момент, когда пузырек на конце капилляра примет форму полусферы, *r*M= *r*K. При *r*M = *r*K давление газа в пузырьке достигает максимальной величины Δ*P*max. В этот момент достигается состояние равновесия.

При дальнейшем росте пузырька радиус кривизны его увеличивается, что приводит к уменьшению давления внутри пузырька. В результате воздух устремляется из трубки в пузырек и пузырек отрывается.

При измерениях капилляр доводят только до соприкосновения с жидкостью, не погружая его. Тогда

; .

Величина  не зависит от природы жидкости и является для данного прибора величиной постоянной *k*. Для ее определения используют жидкость с хорошо известным поверхностным натяжением σ0. Тогда

**,

отсюда для последующих измерений используют уравнение

.

Работу выполняют на приборе, представленном на рис. 3.20.

В чистую, сухую колбочку *1* (рис. 3.20) с помощью чистой мерной пипетки наливают точно 1 см3 раствора исследуемого ПАВ. Колбочку *1* с раствором плотно закрывают резиновой пробкой. Пипетку *2*, вращая в пробке, осторожно опускают до соприкосновения с жидкостью (не погружать кончик пипетки в жидкость!).

*4*

*1*

*6*

*3*

*5*

*7*

Рис. 3.20. Прибор для измерения адсорбции

Во избежание попадания жировых загрязнений в жидкость нельзя касаться пальцами конца пипетки!

При открытом кране *6* отмечают с точностью до 0,5 мм и записывают значение уровня жидкости *Н*0 в одном из колен манометра. В дальнейшем все измерения проводят только по этому же колену манометра (например, левому).

Присоединив колбочку *1* к системе, испытывают ее герметичность. Для этого закрывают кран *6* и, приоткрыв кран *7*, выпускают небольшое количество воды из эжектора *3*, создавая в системе разрежение. Затем кран *7* закрывают. Если разность уровней в манометре *4* не уменьшается в течение 2–3 мин, можно приступить к измерениям. В противном случае проверяют герметичность соединений в системе.

Для выполнения измерений приоткрывают кран *7* (кран *6* закрыт) и по каплям выпускают воду из эжектора *3*. Под влиянием создаваемого разрежения на капиллярном конце пипетки образуется пузырек воздуха, который затем отрывается. Скорость вытекания воды из эжектора регулируют таким образом, чтобы отрыв пузырька от капилляра проходил не менее, чем через 5–10 с от момента его зарождения. Это необходимо для установления адсорбционного равновесия на поверхности пузырька.

В момент отрыва пузырька воздуха в системе наблюдается максимальное разрежение, которое измеряется по высоте *Н*1 столба жидкости в манометре. После отрыва пузырька воздуха разрежение в системе уменьшается, а затем вновь начинает возрастать – до отрыва очередного пузырька воздуха.

Проведя не менее 5 измерений *Н*1 (первое измерение *Н*1 отбрасывается) открывают кран *6* и дожидаются восстановления начального уровня *Н*0 манометрической жидкости.

Определяют максимальное давление пузырька воздуха по уравнению

.

Найденные значения *Н* записывают в табл. 3.8.

Вынув капилляр с пробкой из колбочки *1*, доливают в нее из бюретки точно 1 мл дистиллированной воды, разбавляя тем самым исходный раствор вдвое. Плотно закрыв колбочку пробкой с пипеткой, вращательными движениями колбочки перемешивают раствор. Затем тщательно (5–7 раз) промывают кончик пипетки раствором, набирая и выдавливая его с помощью резиновой трубки, надетой на пипетку. Затем проводят измерения так же, как делали для первого раствора.

*Таблица 3.8*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Максимальное давление пузырька  *H*·10-3, м | Количество воды для разбавления, см3 | | | | | | | |
| 0 | 1 | 2 | 4 | 8 | 16 | 32 | Чистая вода |
| Концентрация раствора *С*, % | | | | | | | |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| *H*ср·103, м |  |  |  |  |  |  |  |  |
| σ·103, Н/ м |  |  |  |  |  |  |  |  |

Дальнейшие измерения проводят, последовательно разбавляя растворы вдвое, для чего в колбочку добавляют соответственно 4, 8, 16, 32 мл дистиллированной воды, тщательно промывая кончик капилляра. По окончании измерений тщательно, не менее 3 раз промывают колбочку и особенно пипетку дистиллированной водой. Затем, залив в колбочку 5–7 мл дистиллированной воды, проводят измерения с чистой дистиллированной водой, определяют константу прибора по уравнению

,

где σВ – поверхностное натяжение воды при температуре опыта; *Н*В – максимальное давление пузырька воздуха в опыте с чистой водой.

Зная значение *k*, определяют поверхностное натяжение σ всех растворов по уравнению

.

По результатам измерений поверхностного натяжения растворов строят график σ = *f(C)*, на основании которого рассчитывается адсорбция на границе раствор–газ (рис.3.21). Для расчета адсорбции на кривой σ = *f(C)* выбирают 5–7 произвольных точек в области малых концентраций, к которым строят касательные до пересечения с осью ординат. Через каждую из этих же точек проводят горизонтальные прямые и получают отрезок *А*. Согласно построению:

; .

Сопоставляя данные этого уравнения и уравнение Гиббса, получим:

.

По этому уравнению, зная значения *А*, вычисляют величины удельной адсорбции *Г* для 5–7 различных концентраций.

По полученным значениям *Г* строят график зависимости *Г* = *f(C)* (рис.3.22). По графику находят значение *Г*∞.

*Г∞*

*Г*

*С*

*0*

*С*

*0*

*С*n

*A*

Рис. 3.21. Изотерма поверхностного натяжения

Рис. 3.22. Изотерма адсорбции

σ

Поскольку в предельно насыщенном монослое на 1 м2 поверхности приходится *Г*∞·*NA* молекул, то площадь, занимаемая одной молекулой, в данном случае составляет:

.

Толщина адсорбционного слоя определяется выражением:

,

где *М* – молярная масса; γ – плотность адсорбента.

*Требования к отчету*. Отчет должен содержать: описание работы; таблицу экспериментальных данных; графики σ = *f(C)*; *Г* = *f(C)*; выводы, содержащие сведения о *Г*∞, *S*0, δ.

**Работа 2. Построение изотермы краевого угла смачивания**

**твердой поверхности раствором ПАВ. Определение работы**

**адгезии и работы смачивания**

*Цель работы*: знакомство с методами измерения краевых углов смачивания твердой поверхности жидкостями. Построение изотермы работы адгезии и работы смачивания.

*Оборудование, посуда, реактивы*: микроскоп МИР–2, снабженный угломерной приставкой; штатив для пробирок; 10 пробирок емкостью 10–15 мл; предметные стекла; пипетка с капиллярным кончиком; парафин; мраморные пластинки; пипетки мерные на 1 мл (2 шт.) и 10 мл (1 шт.); растворы ПАВ концентрации 1 %; дистиллированная вода; толуол; ацетон.

*Порядок выполнения работы*. Стеклянные пластинки (предметные стекла), тщательно промывают дистиллированной водой и насухо протирают чистой мягкой тряпкой. Пластинку следует держать за углы, чтобы избежать нанесения на рабочую поверхность жировых пятен.

В фарфоровом стакане при перемешивании расплавляют парафин, опускают в него чистое предметное стекло, вынимают и, оставляя его в вертикальном положении, дают парафину свободно стечь. После охлаждения на поверхности стекла получают тонкий жидкий слой парафина.

Мраморную пластинку промывают дистиллированной водой, обезжиривают ацетоном.

С помощью мерной пипетки помещают в сухую чистую пробирку 1 мл 1%-го раствора ПАВ, а затем сюда же добавляют 9 мл соответствующего растворителя (дистиллированной воды или толуола), используя пипетку на 10 мл с делениями. Таким образом получают раствор концентрации 0,1 % ПАВ.

Остальные растворы получают последовательным разбавлением растворов вдвое. Для этого 1 мл 0,1%-го раствора ПАВ переносят в следующую пробирку (пипетка предварительно ополаскивается чистым растворителем, затем ацетоном и высушивается), куда добавляют 1 мл растворителя. Приготовленный раствор используется для получения следующего раствора аналогичным образом и так – до получения всех растворов заданных концентраций (см. табл. 3.9).

Исследуемый образец устанавливают на предметный столик микроскопа, с помощью пипетки с капиллярным кончиком аккуратно наносят небольшую каплю дистиллированной воды, накрывают ее кюветой и выдерживают для установления равновесия 1-2 мин., после чего, подводя перекрестие окуляра к левому краю изображения капли, снимают показание угломера. Аналогичные измерения выполняют со всеми растворами ПАВ, начиная с меньших концентраций. Результаты измерений заносят в табл. 3.9. Определяют и заносят в табл. 3.9 значение cos θ.

Для расчета работы адгезии в табл. 3.9. заносят результаты измерений поверхностного натяжения растворов ПАВ, полученные по результатам выполнения работы 1 или 3.

*Таблица 3.9*

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Измеряемая величина | СПАВ·102, % | | | | | | |
| 0 | 0, 31 | 0, 62 | 1,25 | 2,50 | 5,00 | 10,00 |
| Угол, град |  |  |  |  |  |  |  |
| cos θ |  |  |  |  |  |  |  |
| σ, мДж/м2 |  |  |  |  |  |  |  |
| *W*А, мДж/м2 |  |  |  |  |  |  |  |
| *W*см, мДж/м2 |  |  |  |  |  |  |  |

По результатам измерений и расчетов строят графики зависимости θ = *f*(*C*), cos θ = *f*(*C*), *W*А = *f*(*C*), *W*см = *f*(*C*). Экстраполяцией графика cos θ = *f*(*C*) до ординаты cos θ = 1 определяют критическую концентрацию полного смачивания исследуемого материала.

*Требования к отчету*. Отчет должен содержать: описание цели работы; краткое описание последовательности ее выполнения; таблицу экспериментальных и расчетных данных; графики изотерм краевого угла смачивания, работы адгезии и работы смачивания; выводы по результатам исследований о концентрационной зависимости смачивания, работы адгезии и работы смачивания.

**Работа 3. Изучение процессов адсорбции ПАВ из растворов**

**порошковыми материалами**

*Цель работы*: овладение методикой исследования процессов адсорбции ПАВ твердыми адсорбентами из растворов методом поверхностного натяжения и определение удельной поверхности адсорбента.

*Оборудование, посуда, реактивы*: сталагмометр; весы аналитические; трясучка лабораторная; штатив на 10 пробирок; мерная пипетка на 50 мл; цилиндр мерный на 100 мл; колбы конические с притертыми пробками объемом 100 мл – 8 шт.; воронка коническая; фильтровальная бумага; порошковые адсорбенты (мел, глина, молотый песок, активированный уголь и др.); растворы ПАВ; дистиллированная вода.

*Порядок выполнения работы*. Вначале готовят рабочие растворы ПАВ (по указанию преподавателя) с концентрацией 40, 20, 10, 5 кг/м3, по 100 мл каждого раствора. Затем измеряют поверхностное натяжение каждого из растворов с помощью сталагмометра.

Суть измерений в следующем: в сталагмометр (см. рис. 3.23) засасывают исследуемую жидкость до верхней метки и затем медленно по каплям сливают до нижней метки. Число капель, истекающих из одного и того же объема, обратно пропорционально поверхностному натяжению жидкости.

Рис. 3.23. Сталагмометр

Вначале измеряют число капель дистиллированной воды, истекающей из сталагмометра. Затем отчитывают число капель каждого из растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. Отсчет числа капель каждого раствора следует проводить не менее 5 раз и определять среднее значение числа капель.

Расчет поверхностного натяжения исследуемого раствора ведут по формуле

,

где σст – поверхностное натяжение воды при температуре опыта (находят по справочнику); *n*ст и *nх* – число капель соответственно воды и исследуемого раствора.

По результатам определений строят график зависимости σ = *f(C)*, изотерму поверхностного натяжения и рассчитывают значение адсорбции *Г* (см. работу 3.1).

Зная значение *Г* для определенных концентраций, рассчитывают значение *С/Г* и строят график зависимости *С*/*Г* = *f*(*C*). По котангенсу угла наклона прямой определяют *Г*∞.

В колбы на 100 мл помещают по 1 г адсорбента и заливают до метки в каждую ранее приготовленные растворы ПАВ. Колбы закрепляют на встряхивающем столике и встряхивают в течение 30 мин. Затем содержимое колб центрифугируют и определяют поверхностное натяжение растворов над осадком после адсорбции с помощью сталагмометра.

По значениям σ, полученным после адсорбции, определяют равновесную концентрацию *С*Р растворов, используя для этого полученную в начале изотерму поверхностного натяжения в качестве калибровочного графика. Рассчитывают значения *Г′*, кг/кг, по уравнению

.

Строят график зависимости *Г′* = *f(C*P*)*. Определяют тип изотермы адсорбции. Затем для каждой равновесной концентрации находят значение *C*p/*Г*′ и строят график *C*p/*Г*′ = *f*(*С*р). Определяют , где α – угол наклона прямой. По уравнению



находят удельную поверхность адсорбента.

*Требования к отчету*.Отчет должен содержать описание работы, таблицы экспериментальных данных, графики σ = *f(C)*; *С*/*Г* = *f*(*C*); ; *Г′* = *f(C*P*)*; *C*p/*Г*′ = *f*(*С*р), вывод о характере адсорбции и удельной поверхности адсорбента.

**4. Дисперсные системы**

* 1. **Общие понятия. Классификация. Строение мицелл**

Дисперсные системы представляют собой гетерогенные системы, состоящие как минимум из двух фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними. Непрерывная, сплошная фаза называется *дисперсионной средой*. Другая фаза раздроблена в первой, прерывистая – это *дисперсная фаза*.

Дисперсные системы многообразны, распространены в природе (горные породы, грунты, почвы) и широко используются в технике, в том числе в строительной индустрии (цементные растворы, бетоны, краски и др.). Многообразие дисперсных систем обусловлено различным химическим составом дисперсной фазы и дисперсионной среды, их агрегатным состоянием, размерами частиц дисперсной фазы.

Классифицируют дисперсные системы по разным признакам, поэтому существует несколько разных классификаций.

По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы делят на *лиофильные* и *лиофобные*. Лиофильные хорошо взаимодействуют с дисперсионной средой, растворяются в ней. Это растворы мыл, белков, красителей, некоторых высокомолекулярных соединений. Такие системы устойчивы к агрегации.

Лиофобные плохо растворимы в дисперсионной среде, неустойчивы, имеют тенденцию к агрегированию. Примером могут служить строительные суспензии, эмульсии.

Наиболее общей можно считать классификацию по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл.4. 1).

При такой классификации системы с твердой дисперсионной средой называются *связнодисперсными*. Системы с жидкой и газообразной дисперсионной средой – *свободнодисперсными*. Эти системы в свою очередь классифицируют по размеру частиц дисперсной фазы.

Свободнодисперсные системы делят на *грубодисперсные*, у которых размер частиц более 10–5 м*, микрогетерогенные* с размером частиц 10–5–10–7 м, *ультрамикрогетерогенные* с размером частиц 10–7–10– 9 м. Ультрамикрогетерогенные системы называют еще *коллоидными,* или *золями*. Связнодисперсные системы (пористые тела) делят на *макро-пористые* с размером пор более 2·10–7 м, *переходные* с размером пор 2·10–7 – 2·10–9 м, *микропористые* с размером пор менее 2·10–9 м.

Существует несколько методов получения дисперсных систем: а) *диспергация* – метод получения высокодисперсных систем дроблением исходного сырья; б) *конденсация* – это кристаллизация частиц из

*Таблица 4.1*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Обозначение системы | Название системы и  примеры |
| Твердая | Твердая | Т/Т | Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, ситаллы, бетон, |
| Жидкая | Ж/Т | Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, почвы, грунты |
| Газообразная | Г/Т | Пористые тела: адсорбенты, пенобетоны |
| Жидкая | Твердая | Т/Ж | Суспензии и золи: цементные растворы, керамические шликеры, пульпы, взвеси, пасты |
| Жидкая | Ж/Ж | Эмульсии: природная нефть, кремы, эмульсионные краски |
| Газообразная | Г/Ж | Газовые эмульсии и пены: флотационные, противопожарные, мыльные |
| Газообразная | Твердая | Т/Г | Аэрозоли (пыли, дымы), порошки |
| Жидкая | Ж/Г | Аэрозоли: туманы, в том числе промышленные, облака |
| Газообразная | Г/Г | Коллоидная система не образуется |

водных растворов или капель из пересыщенного пара или другой путь, в результате которого из молекул или ионов путем их агрегации образуются более крупные частицы; в) *пептизация* – процесс разъединения слипшихся частиц, например, перевод осадков во взвешенное состояние введением стабилизаторов.

Частицы дисперсной фазы могут иметь разное строение. Рассмотрим в качестве примера строение частицы золя, полученного конденсационным методом. Если к избытку раствора нитрата серебра прилить раствор иодида калия, то вначале образуется осадок AgI, который потом распределится в дисперсионной среде, словно растворится. Это произойдет потому, что на частицах образовавшегося осадка AgIадсорбируются положительно заряженные ионы серебра. Частицы приобретают одноименный заряд и, отталкиваясь друг от друга, распределяются по всей системе. Одноименный заряд поверхности частиц будет препятствовать их коагуляции в дальнейшем.

Строение коллоидной частицы можно представить в виде формулы

{[AgI]*m, n*Ag+, *(n*  – *x)*NO3-}*x+x*NO3-

где *m* – число молекул AgI, образующих нерастворимый в воде агрегат; *n* – число потенциалопределяющих ионов Ag+, причем всегда *m > n*;

*(n* – *x)* – число противоионов NO3-, образующих вместе с потенциалопределяющими ионами серебра адсорбционный слой; *x* – число противоионов NO3–, находящихся в дисперсионной среде.

*mAgl*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

*I*–

*I*–

*I*–

*I*–

*I*–

*I-*

*I-*

*I*–

*I*–

*I-*

*I*–

*I*–

*I*–

*I*–

*I*–*-*

*I*–

*K+*

*I*–

*I*–

*I*–

*K+*

*K+*

*K+*

*K+*

Рис. 4.1. Схема строения коллоид-

ной частицы иодида серебра

Эти ионы находятся за пределами адсорбционного слоя, они образуют диффузионный слой. Агрегат молекул [AgI]*m* образует ядро коллоидной частицы, а часть формулы, заключенная в фигурные скобки, называется *гранулой*.

В данном случае гранула имеет положительный заряд, так как *n > n* – *x*, что способствует притяжению к грануле из раствора эквивалентного количества отрицательных ионов NO3–.

Система, состоящая из гранулы и этих ионов, называется *мицеллой*. Если при образовании иодида серебра взять небольшой избыток иодида калия, то потенциалопределяющими будут ионы иода I–, противоионами – ионы калия K+. Строение такой мицеллы приведено на рис. 4.1. Формула мицеллы будет иметь вид

Рис. 4.2. Схема строения коллоид-

ной частицы диоксида кремния

*H+*



SiO32-

SiO32-–

SiO32-

SiO32-–

m SiO2

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

SiO32-–

SiO32-–

SiO32-–

SiO32-–

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

*H+*

{[AgI]*m, n*I-,(*n* – *x*)*K+* }*x-xK+*

Схема строения коллоидной частицы диоксида кремния представлена на рис. 4.2. Частицы золя диоксида кремния образуются за счет поверхностной гидратации и последующей ионизации. Поверхностные молекулы SiO2 взаимодействуют с водой, образуют кремниевую кислоту, которая диссоциирует по уравнению

H2SiO3 ↔ 2H+ + SiO32-

Ионы SiO32- на поверхности частиц диоксида кремния формируют адсорбционный слой. Противоионами служат ионы водорода H+.

Формулу коллоид-ной частицы диоксида кремния можно написать так:

{[ SiO2 ]*m, n* SiO32-2(*n* – *x*)H*+* }*x-*2*xH+*

Из риc.4.1 и 4.2 и приведенных химических формул мицелл иодида серебра и диоксида кремния можно сделать следующие выводы:

1. Вокруг ядра формируется двойной электрический слой, строение которого было рассмотрено ранее (см. разд. 3).

2. Из растворов на поверхности коллоидных частиц (ядер) адсорбируются ионы, близкие по своей природе к составу ядра. Они формируют заряд поверхности.

3. Часть противоположно заряженных ионов, адсорбируясь на поверхности, уменьшает заряд ядра, но не нейтрализует его целиком.

4. Противоионы диффузионного слоя нейтрализуют избыточный заряд гранулы. Мицелла в целом электронейтральна.

Форма ядра коллоидной частицы определяется типом кристаллической решетки, которую образуют входящие в него атомы и молекулы. Поэтому коллоидные частицы также могут иметь разную форму и разные размеры.

**4.2. Кинетические свойства дисперсных систем.**

**Седиментация и седиментационный анализ**

Характерной особенностью частиц дисперсной фазы является их склонность к всплыванию на поверхность или к оседанию в виде осадка. Оседание частиц называют *седиментацией*. Оседают (седиментируют) частицы с плотностью большей, чем плотность дисперсионной среды. Всплывают (обратная седиментация) частицы с меньшей, чем у дисперсионной среды плотностью.

Чем меньше масса частиц, тем медленнее идет седиментация. Поэтому, чем устойчивее система к агрегации (к укрупнению) частиц, тем устойчивее она к седиментации.

Скорость седиментации шарообразных частиц в соответствии с законом Стокса описывается уравнением

,

где *g* – ускорение свободного падения; ρ и ρ0 – плотность частиц и

дисперсионной среды соответственно; *r* – радиус частицы; η – вязкость

дисперсионной среды.

По результатам седиментации можно определить радиус частиц, удельную поверхность частиц дисперсной фазы. Из уравнения следует, что



Если не учитывать процессы диффузии, то мерой седиментационной устойчивости является величина, обратная константе седиментации. Такая устойчивость называется *кинетической седиментационной устойчивостью* (КСУ) и обусловлена гидродинамическими факторами: вязкостью и плотностью среды, плотностью и размером частиц:



Кинетическую седиментационную устойчивость измеряют в обратных сведбергах: обратный сведберг = 1013 с–1. Чем больше вязкость среды, чем меньше размер частицы и разность плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы, тем устойчивее система к седиментации. С повышением температуры КСУ должна падать, так как снижается вязкость дисперсионной среды.

Лиофобные дисперсные системы агрегативно неустойчивы, в них происходит самопроизвольный процесс слипания частиц, приводящий к их укрупнению, что увеличивает скорость седиментации этих систем. Агрегативно неустойчивые системы, как правило, являются седиментационно неустойчивыми системами, их частицы, оседают за относительно небольшие промежутки времени.

Агрегативно неустойчивые суспензии образуют рыхлые агрегаты, которые дают большой по объему, рыхлый седиментационный осадок. С течением времени осадок уплотняется за счет силы тяжести, его объем уменьшается во времени, но незначительно.

В агрегативно устойчивой суспензии частицы при столкновении не слипаются, оседание идет значительно медленнее, осадок имеет более плотную упаковку частиц, но при этом частицы и в осадке остаются отделенными друг от друга. Время полного оседания частиц таких суспензий значительно больше, чем в первом случае.

По результатам седиментации (по характеру оседания частиц, объему седиментационного осадка) можно судить об агрегативной устойчивости суспензии. Можно также рассчитать размеры частиц (радиус) и найти удельную поверхность дисперсной фазы. Используя данные седиментации, можно сравнить действие разных стабилизаторов, пластификаторов, выбрать их оптимальную концентрацию и т.д.

Седиментационный анализ ведут на установке, схема которой дана на рис. 4.3.

Измеряя массу частиц во времени на чашечке, строят график зависимости . Масса частиц в каждый момент времени может быть найдена из уравнения

*H*

Рис. 4.3. Схема установки

для седиментации

**

где *Q* – общая масса частиц;  – время оседания частиц; *H* – высота столба жидкости над чашечкой.

Отсюда радиус частиц

Рис. 4.4. График зависимости массы

осадка от времени для полидисперсной

системы

*m*

*m*1

*m*2

*m*3

τ1

τ2

τ3

τmax

*m****max***

τ

*r* 

Это уравнение используют на практике. По результатам анализа строят график зависимости *m = f* (τ) (рис. 4.4).

Из графика находят по касательным массу частиц для каждого значения и, зная массу, рассчитывают соответствующие радиусы частиц.

Рассмотрим подробно этот графический метод. Если допустить, что все частицы суспензии одинаковы, т.е. суспензия монодисперсная, то масса седиментационного осадка должна увеличиваться равномерно, пропорционально времени оседания. График этого процесса *m = f* (τ) должен представлять собой прямую (прямая *ОА* на рис. 4.5).

Теперь представим себе суспензию, которая имеет частицы двух фракций: крупных и мелких. Оседать будут обе фракции, но крупная осядет за время τ1 (рис. 4.6, прямая *ОА*), а мелкая фракция за несколько большее время τ2 (по прямой *ОВ*). Это разделение условно, так как за время τ1 будут оседать совместно крупные и мелкие частицы. Общее увеличение массы осадка за это время будет происходить по прямой *ОС*, представляющей сумму ординат линий *ОА* и *ОВ.*

*m*

Рис. 4.5. Изменение массы

седиментационного осадка

для монодисперной суспензии

*m*

*О*

*A*

τ

τ1

*О*

τ

τ1

*D*

*В*

*C*

*A*

τ2

*О*1

*О*2

Рис. 4.6. Изменение массы

седиментационного осадка для

суспензии из двух частиц

В дальнейшем увеличение массы седиментационного осадка будет происходить за счет оседания мелких частиц по линии *CD* (линия *CD* параллельна *ОВ,* а отрезок τ2*В* равен отрезку *ВD*). В результате накопление массы осадка описывается ломаной линией *OCD*.

Из рис.4.6 видно, что отрезок *ОО*1 соответствует массе первой фракции *m*1, а отрезок *О*1*О*2 – массе второй фракции *m*2. (Это следует из равенств отрезков *ОО*1 *=* τ1*А*, а *ОО*2 *=* τ2*В = ВD*.)

Если суспензия состоит из трех разных фракций, график седиментации будет представлен ломаной линией, имеющей три участка. При увеличении числа фракций будет увеличиваться число изломов на седиментационной линии.

Реальная полидисперсная суспензия будет иметь плавную кривую, близкую к параболе (см. рис. 4.4). Касательные, проведенные из разных точек кривой, отсекут на оси ординат отрезки, показывающие массы фракций, осевших к соответствующему времени.

При анализе, как правило, определяют относительный прирост массы осадка. В этом случае *m*max составляет 100%, а величины *m*1, *m*2, *m*3,…представляют собой процентное содержание фракций соответствующего радиуса. По этим данным строят интегральную кривую распределения частиц (рис. 4.7,*а*). Более наглядное представление о распределении частиц по радиусам дает дифференциальная кривая распределения (рис. 4.7,*б*). Эту кривую получают дифференцированием интегральной кривой.

Рис. 4.7. Интегральная (*а*) и дифференциальная (*б*)

кривые распределения частиц

0

*R*min

*R*mаx

*r*



*а*

*б*

Седиментационный анализ применим для условий, когда выполняется закон Стокса. Частицы анализируемых систем должны иметь размеры 0,1–100 мкм. При оседании более крупных частиц в маловязких средах могут развиваться турбулентные явления, а оседание частиц меньшего размера сопровождается диффузионными явлениями. Это приводит к отклонениям от закона Стокса.

**4.3. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем**

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем, кроме седиментации, могут быть охарактеризованы броуновским движением, диффузией, осмотическим давлением. Броуновское движение присуще системам, диаметр частиц которых меньше 5 мкм и может быть описано известным уравнением Эйнштейна – Смолуховского:

,

где  – величина среднего смещения частицы;  – промежуток времени между двумя отсчетами; *NA* – число Авогадро;  – вязкость дисперсионной среды; *r* – радиус частицы дисперсной фазы.

Броуновское движение обусловливает диффузию, приводящую к распределению частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсной системы. Количественно диффузия выражается законом Фика:

,

где *m* – масса вещества, диффундирующего через площадь *S* в единицу времени; *dC*/*dx*  – градиент концентрации; *D* – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии рассчитывают по уравнению Эйнштейна:

,

где *В* – коэффициент трения; *k* – константа Больцмана.

Для дисперсных систем, имеющих частицы сферической формы, уравнение, с учетом значения коэффициента трения, принимает следующий вид:

.

Механизм диффузии различен в газах, жидкостях и твердых телах вследствие разного характера теплового движения частиц. Наиболее интенсивно идет диффузия в газах, где коэффициент диффузии имеет порядок 10-4 м2/с. В жидкости порядок этой величины 10-9 м2/с, а в твердых телах 10-12 м2/с.

С учетом значения коэффициента диффузии уравнение Эйнштейна – Смолуховского можно представить так:

=  .

Законы молекулярно-кинетической теории в общем можно использовать для определения размеров коллоидных частиц, молекулярной массы макромолекул.

В золях через определенное время может наступить момент, когда скорости седиментации и диффузии сравняются. Установится диффузионно-седиментационное равновесие. В этих условиях в системе наблюдается определенное распределение дисперсной фазы по высоте.Чем меньше частицы, тем выше они будут находиться. Распределение частиц по высоте позволяет рассчитать уравнение Лапласа, которое носит название гипсометрического закона:



где *mот*– относительная масса частицы с учетом плотности среды; *V* – объем частицы; ν0 *–* концентрация частиц на высоте *h =* 0.

Гипсометрический закон соблюдается и в аэрозолях для частиц небольшой плотности и размером не более 0,05 мкм. В суспензиях равновесие может установиться для частиц размером не более 0,1 мкм.

С учетом процессов диффузии дополнительно вводят понятие о *термодинамической седиментационной устойчивости* (ТСУ), которая непосредственно связана с диффузионно-седиментационным равновесием. Термодинамическая седиментационная устойчивость определяется как гипсометрическая высота *he*, на протяжении которой концентрация дисперсной фазы изменяется в *е* раз:



Из уравнения следует, что термодинамическая седиментационная устойчивость тем больше, чем меньше размер частиц и разность между плотностями частиц и среды. С повышением температуры ТСУ возрастает, так как усиливается тепловое движение и диффузия.

**4.4. Электрокинетические свойства дисперсных систем**

Под электрокинетическими свойствами дисперсных систем понимают способность дисперсной фазы или дисперсионной среды перемещаться под действием электрического поля. Электрокинетические свойства систем обусловлены наличием на межфазных поверхностях двойного электрического слоя.

Под действием электрического поля одна фаза движется относительно другой и на границе разрыва ДЭС возникает *электрокинетический потенциал*, называемый ζ-потенциалом. Граница скольжения одной фазы относительно другой находится обычно в диффузионном слое, вблизи границы раздела диффузионного слоя и адсорбционного слоя. Значения ϕδ- и ζ-потенциалов соизмеримы, и часто для расчетов за величину ϕδ принимают значение ζ-потенциала, так как последний легко измерить практически.

Профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсс в 1808 г. исследуя закономерности электролиза воды, с целью предотвращения взаимодействия продуктов электролиза, использовал *U*-образную трубку, перегороженную в нижней части диафрагмой из кварцевого песка и заполненную водой (рис. 4.8, *а*). При наложении электрического поля жидкость перемещалась к отрицательно заряженному электроду. Если диафрагмы в трубке не было, движения жидкости не происходило. Перемещение жидкости в пористых телах под действием электрического поля получило название *электроосмоса*. На основаниии этого эксперимента был сделан вывод о том, что жидкости заряжаются при контакте с частицами кварца.

*С*

*h*

*а*

*б*

*в*

*г*

Рис. 4.8. Схематическое изображение опытов по электроосмосу *(а*) и

электрофорезу (*б*), потенциалу течения (*в*) и седиментации (*г*)

Явление противоположное осмосу было обнаружено Рейссом в подобных опытах. Если в слой глины погрузить две стеклянные трубки, заполнить их водой, опустить в них электроды, то после наложения электрического поля, наряду с подъемом жидкости в прикатодном пространстве, будет наблюдаться перемещение частиц глины в жидкости в направлении анода (рис. 4.8, *б*). Таким образом, были обнаружены электрокинетические свойства дисперсных систем, т.е. движение дисперсионной среды и дисперсной фазы относительно друг друга в электрическом поле.

Позднее были обнаружены обратные явления. Если через трубку, разделенную мембраной, под определенным давлением прокачивать жидкость, то на концах этой трубки возникнет разность потенциалов (рис. 4.8, *в*). Это явление получило название *потенциала течения* (или потенциала протекания). Оно противоположно электроосмосу.

Явление, противоположное электрофорезу, получило название *потенциала седиментации*. Потенциал седиментации возникает между нижней и верхней частью трубки, где идет оседание частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием силы тяжести (рис. 4.8, *г*).

Как уже говорилось, при относительном смещении дисперсной фазы и дисперсионной среды на границе скольжения возникает потенциал, называемый ζ-потенциалом. Его величина определяет скорость движения фазы и среды, величину давления и др. В свою очередь, по параметрам, вызывающим электрокинетические явления, можно найти величину ζ-потенциала.

Для расчета значения электрокинетического потенциала, который возникает при электрофорезе или электроосмосе, используют уравнение



где *U*0 – линейная скорость движения частиц; *Е* – напряженность электрического поля; ω– объемная скорость движения среды; *х* – удельная электропроводность среды; *I* – сила тока; *h* – смещение границы золя; *L* – расстояние между электродами; – время движения золя; *V* – разность потенциалов на электродах; η– вязкость среды.

При измерении потенциала, который возникает при протекании дисперсионной среды относительно дисперсной фазы, ζ-потенциал определяют по уравнению



где *Р* – величина приложенного давления.

Уравнение для расчета ζ -потенциала, определяемого методом измерения потенциала седиментации, имеет следующий вид:



где ρ, ρ0  – плотность дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; *r* – радиус частиц; ν – численная концентрация частиц; *g* – ускорение свободного падения.

Во многих случаях величина электрокинетического потенциала определяет агрегативную устойчивость и технологические свойства строительных суспензий.

* 1. **Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем. Факторы устойчивости**

Под *агрегативной устойчивостью* дисперсных систем понимают их способность сохранять во времени дисперсность, распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсионной среды, устойчивость дисперсных систем к укрупнению или агрегации частиц дисперсной фазы и к их осаждению.

Согласно классификации П.А. Ребиндера, все дисперсные системы подразделяют на *лиофильные*, образующиеся при самопроизвольном диспергировании одной фазы в другую (самопроизвольное образование гетерогенной свободнодисперсной системы), и *лиофобные*, которые получают в результате принудительного диспергирования и конденсации с пересыщением.

Лиофобные системы обладают избытком поверхностной энергии, в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц, т. е. происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. Такие системы называют *агрегативно неустойчивыми*. Чтобы повысить устойчивость систем к агрегации, используют различного рода стабилизаторы.

Агрегативная устойчивость необходима при получении различных сырьевых строительных смесей (цементных и известковых растворов, керамических шликеров и др.), покрытий, эмульсий, лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т. д. С другой стороны, в ряде случаев требуется устранить устойчивость, чтобы вызвать структурообразование. Это необходимо, например, при твердении цементных смесей, формовании керамических изделий, при коагуляции и осаждении примесей в промышленных стоках, очистке промышленных выбросов и др.

Одним из путей снижения избытка поверхностной энергии в агрегативно неустойчивых системах является процесс снижения общей поверхности частиц дисперсной фазы в результате укрупнения частиц. Этот процесс может осуществляться двумя способами. Один из них называют *изотермической перегонкой* (эффект Кельвина). Он представляет собой процесс переноса вещества от мелких частиц к крупным, так как химический потенциал последних меньше. В результате мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные – растут.

Второй путь – это *коагуляция* (от лат. *coagualatio* свертывание, затвердение), представляющая собой процесс слипания или слияния частиц. Этот путь более характерен для всех видов дисперсных систем, поэтому под коагуляцией в общем смысле понимают потерю агрегативной устойчивости дисперсной системой. Для жидких систем процесс коагуляции получил название *коалесценции.*

При коагуляции частицы вначале сближаются и фиксируются на небольших расстояниях друг от друга. Между частицами остаются прослойки среды. В результате образуются либо *флокулы* – агрегаты из нескольких частиц, разделенных прослойками среды, либо *коагуляционные структуры*, у которых места контактов разделены прослойками среды. Для разбавленных суспензий более характерно образование агрегатов и последующая седиментация. Для концентрированных суспензий свойственно образование пространственных структур (рис. 4.9).



*a*

*б*

Рис. 4.9. Схема коагуляции разбавленной (*а*) и концентрированной (*б*) суспензий

У флокул и коагуляционных структур частицы достаточно подвижны относительно друг друга, на этой стадии процесс обратим. Под действием сравнительно небольших нагрузок или введением некоторых стабилизаторов связи можно разрушить. В результате из осадка или геля вновь образуется устойчивая свободнодисперсная система. Такой процесс называется *пептизацией*.

Процесс коагуляции со временем приводит к разрушению прослоек среды и непосредственному контакту частиц. Происходит образование жестких агрегатов из твердых частиц или образуются жесткие объемные *конденсационно-кристаллизационные* твердые структуры.

Если дисперсная фаза жидкая, происходит слияние частиц. Разрушить такие структуры можно только в результате принудительного диспергирования с большими затратами энергии.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем обеспечивается определенными факторами. Различают *термодинамические* и *кинетические* факторы агрегативной устойчивости. К первым, термодинамическим, относят факторы, которые снижают поверхностную энергию, а следовательно, тенденцию частиц к коагуляции.

Различают следующие термодинамические факторы устойчивости дисперсных систем.

1. *Электростатический фактор* заключается в уменьшении межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя на поверхности частиц. Двойной электрический слой образуется в результате диссоциации поверхностных ионов, адсорбции электролитов или вследствие других механизмов.

2. *Адсорбционно-сольватный фактор* состоит в уменьшении межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой (благодаря адсорбции и сольватации) в соответствии с уравнением Дюпре для работы адгезии и адсорбционным уравнением Гиббса. На поверхности частиц формируются полимолекулярные слои из дисперсионной среды, создаются условия для более плавного перехода свойств от поверхности частиц к среде, снижается межфазное натяжение.

3. *Энтропийный фактор* состоит в том, что частицы стремятся к равномерному распределению по объему системы, тем самым, повышая энтропию системы.

Кинетические факторы устойчивости связаны в основном с гидродинамическими свойствами среды: с замедлением сближения частиц, вытекания и разрушения прослоек среды между ними. К таким факторам агрегативной устойчивости дисперсных систем относятся:

1. *Структурно-механический фактор*. Его действие заключается в том, что на поверхности частиц образуются пленки, снижающие поверхностное натяжение, обладающие упругостью и механической прочностью, разрушение которых требует затраты энергии и времени. При столкновении частицы не коагулируют, так как этому механически препятствуют поверхностные пленки. К этому фактору можно в какой-то мере отнести и первые два фактора, способствующие образованию упругих поверхностных слоев.

2. *Гидродинамический фактор* обусловлен вязкостью среды и плотностью дисперсной фазы и дисперсионной среды. Чем больше вязкость среды и чем ближе по значению плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, тем медленнее идет процесс коагуляции.

Обычно агрегативная устойчивость обеспечивается несколькими факторами одновременно. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совместном действии термодинамических и кинетических факторов, когда наряду со снижением межфазного натяжения проявляются структурно-механические свойства межчастичных прослоек. В этом случае предполагают действие с*мешанных факторов.*

Рассмотрим более подробно, как действует один из факторов – электростатический. Агрегативная устойчивость дисперсных систем определяется соотношением между энергией притяжения и отталкивания частиц. Для оценки этого соотношения возможно использование теории ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек). В соответствии с этой теорией, между частицами дисперсной фазы, на поверхности которых образован двойной электрический слой, действуют электростатические силы отталкивания, убывающие экспоненциально с расстоянием. Между частицами осуществляется и притяжение, обусловленное в основном силами Ван-дер-Ваальса. В зависимости от расстояния между частицами может преобладать или энергия притяжения, или энергия отталкивания.

Энергетический баланс можно рассчитать по специальным уравнениям. Для двух плоскопараллельных пластин с малым значением потенциала поверхности применимо следующее уравнение:

*U =* 2εε0 *х*ϕδ2е-*хh – A\*/*12π*h*2.

Для сферических частиц используется иное уравнение:

*U* = 2π*r*εε0 ϕδ2ln(1+ е-*xh*) – *A\*r*/12*h.*

В этих уравнениях ϕδ – потенциал диффузионного слоя; *x* – величина, обратная толщине диффузионного слоя; *r* – радиус частиц; *h* – расстояние между частицами (пластинами); *A\**– константа Гамакера.

Первые слагаемые уравнений характеризуют энергию электростатического отталкивания, а вторые – энергию межмолекулярного притяжения.

Δ*E*

II

I

*U*

*h*

Рис. 4.10. Потенциальная кривая

взаимодействия двух частиц

При больших потенциалах поверхностей используют более сложные уравнения.

Если рассчитать энергию взаимодействия частиц в зависимости от расстояния между ними, то можно получить график, представленный на рис. 4.10, из которого видно, что на кривой имеются два участка, где преобладает энергия притяжения, и один участок, где преобладает энергия отталкивания.

Такой вид кривой обусловлен тем, что силы электростатического отталкивания снижаются с расстоянием более резко, чем силы молекулярного притяжения. Если частицы сблизились на расстояние, соответствующее второму энергетическому минимуму (II), то произойдет коагуляция, частицы будут зафиксированы на данном расстоянии относительно друг друга. Большему сближению частиц препятствует потенциальный барьер Δ*Е*, соответствующий максимуму потенциальной энергии. Между частицами находятся прослойки дисперсионной среды. Такое положение соответствует коагуляционной структуре системы. Эту структуру легко разрушить, но с течением времени она восстановится.

Из графика, приведенного на рис. 4.10, видно, что система будет тем устойчивее к агрегации, чем выше потенциальный барьер и чем меньше второй потенциальный минимум. Если снизить потенциальный барьер до уровня, который может быть преодолен частицами, например, за счет тепловой энергии движения, то произойдет агрегация на расстоянии, соответствующем первому энергетическому минимуму (I), т.е. произойдет непосредственное взаимодействие частиц. Образуется конденсационная структура. Первый потенциальный минимум гораздо глубже, следовательно, на таком расстоянии агрегация частиц значительно прочнее. Однако и на этом расстоянии действуют силы отталкивания. Они могут быть обусловлены адсорбционным слоем на поверхности частиц, значительной сольватацией поверхности.

Для твердых частиц агрегация частиц на расстоянии, соответствующем первому энергетическому минимуму, может соответствовать началу процессов сращивания кристаллов, образованию кристаллизационной структуры.

Для каждого фактора устойчивости существуют свои специфические методы воздействия. Например, действие электростатического фактора можно значительно повысить или понизить при введении в систему электролитов, влияющих на структуру двойного электрического слоя.

При введении в систему индифферентного иона, имеющего одноименный с противоионами заряд, произойдет «сжатие» двойного электрического слоя, т. е. заряд поверхности нейтрализуется на меньшем расстоянии, потому что концентрация противоионов больше. В результате уменьшится величина электрокинетического потенциала, следовательно, величина электростатического фактора устойчивости (рис. 4.11, кривая *б*). Таким образом, вводя электролит, можно ускорить процессы структурообразования в строительных суспензиях, осадить взвешенные частицы в очистных бассейнах и др.

Если ввести в систему ион, способный адсорбироваться на поверхности частиц и увеличивать одноименный заряд поверхности ϕ, возрастет также электрокинетический потенциал частиц, повысится агрегативная устойчивость системы (рис. 4.11, кривая *в*).

При введении в систему ионов, имеющих заряд, противоположный заряду поверхности, возможно изменение знака заряда частицы, знака электрокинетического потенциала.

П.А. Ребиндер считал, что большую роль в стабилизации играет структурно-механический барьер, который возникает при адсорбции некоторых видов ПАВ на поверхности частиц. В результате адсорбции образуется слой, подобный гелю, представляющий собой трехмерную структуру, обладающую повышенной вязкостью и механической прочностью. Такой слой способен сопротивляться деформации и разрушению при сближении частиц. Кроме того, при адсорбции таких ПАВ происходит лиофилизация поверхности частиц, обеспечивается постепенный переход от свойств дисперсной фазы к свойствам дисперсионной среды, что снижает тенденцию частиц к агрегации. Структурно-механический барьер является сложным фактором стабилизации, объединяющим ряд термодинамических и кинетических факторов.

ζ

ϕ

*h*

Рис.4.11. Влияние электролитов на вели-

чину электрокинетического потенциала

б

в

а

ζ

ζ

*B*

*A*

Для повышения агрегативной устойчивости строительных суспензий (цементных смесей, керамических шликеров и др.) применяют так называемые пластификаторы. Эти вещества представляют собой органические полиэлектролиты. Адсорбируясь на поверхности частиц суспензий, они увеличивают действие прежде всего электростатического фактора устойчивости. Системы сохраняют устойчивость и подвижность дисперсной фазы, что важно для сырьевых стадий технологического процесса.

Можно влиять и на другие факторы. Действие адсорбционно-сольватного фактора можно нейтрализовать лиофобизацией частиц дисперсной фазы, вводя соответствующие вещества. Действие структурно-механического фактора можно уменьшить, применяя вещества, разрушающие упругие структурированные слои на поверхности частиц.

Об агрегативной устойчивости лиофобных систем судят по скорости коагуляции. Некоторые системы коагулируют в течение нескольких секунд после их получения, а другие – устойчивы в течение суток, месяцев, а иногда и лет. Различают быструю и медленную коагуляцию. Быстрая коагуляция происходит в системах, где потенциальный барьер равен нулю. Медленная – в системах с Δ*Е* > 0.

Процессы коагуляции частиц описывает теория Смолуховского. Допуская, что в системе одновременно могут столкнуться не более двух частиц, за основу принята теория бимолекулярных химических реакций.

Допуская, что все соударения эффективны, было получено уравнение для константы скорости коагуляции (*К*):



где *D* – коэффициент диффузии; *R* – расстояние между центрами частиц (*R =* 2*r*) ; *Р* – стерический множитель.

После интегрирования и преобразования получено следующее уравнение:



где ν0 – первоначальное число частиц в дисперсной системе; νΣ– число частиц ко времени τ .

Константу скорости коагуляции определить трудно, поэтому было введено понятие *времени половинной коагуляции*  – времени коагуляции, в течение которого исходная концентрация частиц уменьшается

в 2 раза. Тогда  и . Отсюда

.

Быстрой коагуляции отвечает условие равенства нулю потенциального барьера *∆Е* = 0 и равенства единице стерического множителя *Р* = 1. Константа скорости быстрой коагуляции равна



Так как *R=*2*r, D=* было получено 

Время половинной коагуляции составит



Константа скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры и вязкости среды.

Медленная коагуляция совершается при условии Δ*Е*0, *Р* 1. Для расчета константы скорости медленной коагуляции предложено уравнение



* 1. **Структурно-механические и реологические свойства**

**дисперсных систем**

По мере увеличения доли высокодисперсной фазы в дисперсных системах усиливается тенденция к структурированию. Формирование структуры сопровождается изменением механических свойств системы, таких, как вязкость, пластичность, упругость, прочность. Такие свойства системы называют *структурно-механическими*, или *реологическими*.

Деление структур, образующихся в высокодисперсных системах, на коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо-разрушающиеся) принято по предложению П.А. Ребиндера.

Коагуляционные структуры образуются при фиксации частиц дисперсной фазы относительно друг друга в результате баланса сил притяжения, в основном Ван-дер-Ваальса, и сил отталкивания. Это относительно лабильная структура, способная обратимо разрушаться и восстанавливаться.

Конденсационно-кристаллизационные структуры – это жесткие структуры, возникающие в результате срастания частиц за счет химических связей. Конденсационная структура возникает при срастании аморфных частиц, кристаллизационная – при срастании кристаллов.

Переход коагуляционных структур в конденсационно-кристаллизационные – это необратимый процесс.

*Реология* – это наука о деформациях и течении систем под действием внешних напряжений. Реология показывает связь состава и структуры материала с характером его деформации, с реологическими константами (вязкостью, упругостью, прочностью и т. д.).

Способность системы деформироваться или течь, т. е. ее реологические свойства, зависят от структуры системы, величины и характера сил, действующих между частицами (от величины потенциала и толщины двойного слоя, характера и состояния адсорб­ционного слоя на поверхности частиц и др.). Следовательно, по реологическим пара­метрам можно судить о структуре системы, характере взаимодействия между частицами, определить способы регулирования реологических свойств.

Если к верхней грани тела площадью *S* (рис. 4.12) приложить по касательной силу *F*, тело деформируется. Изменение формы тела, деформация произойдет под действием величины τ = *F/S*, называемой *напряжением сдвига*.

σ

*F*

*L*

*ℓ*

*dx*

*dz*

*х*

*y*

*z*

Рис.4.12. Схема деформации сдвига

Деформация всего образца выразится величиной γ = *l/L*, а производная γ = *dx*/*dz* называется *относительной деформацией*.

Реологические свойства упругих тел описываются законом Гука:

τ = *G*.

Такая зависимость сохраняется пока τ не превысит предела прочности или ползучести материала. При снятии внешнего напряжения (τ = 0) упругая деформация исчезает.

Если система течет, что присуще жидкостям, деформация может иметь любое значение, она может увеличиваться во времени. Поведение таких систем под нагрузкой характеризуется не деформацией, а ее изменением во времени *t,* т. е. скоростью деформации:



Скорость деформации равна градиенту скоро­сти течения.

Скорость деформации пропорциональна напряжению сдвига:



Это выражение называют законом Ньютона для ламинарного течения жидких систем. Величина  называется *вязкостью*, она полностью характеризует реологические свойства жидкости.

График, построенный в координатах τ –, представляет собой прямую, идущую из начала координат (рис.4.13, кривая *1*). Тангенс угла наклона прямой к оси  представляет вязкость жидкости. Для воды, например, эта величина равна 0,001 Па⋅с.

Коллоидные системы – золи содержат частицы, которые по размерам значительно больше молекул, поэтому характер течения этих систем не будет подчиняться закону Ньютона. У таких систем вязкость зависит от градиента скорости. Например, у золей, содержащих удлиненные частицы, вязкость снижается при увеличении напряжения сдвига. Это происходит потому, что такие частицы при движении ориентируются длинной осью вдоль потока, при этом снижается сопротивление движению. У эмульсий при увеличении напряжения сдвига шарообразные частицы удлиняются и также ориентируются вдоль направления течения. Вязкость системы снижается при увеличении напряжения сдвига (рис. 4.13, кривая *2*). У некоторых систем вязкость может увеличиваться при повышении напряжения сдвига (рис. 4.13, кривая *3*). Вязкость таких систем в отличие от ньютоновской называют *кажущейся*, или *эффективной*. Общим для таких систем является то, что они начинают течь при малейшем напряжении сдвига. По одной из реологических классификаций такие системы относят к жидкообразным телам.

Рис.4.13. Кривые течения

жидкообразных тел:

*1* – ньютоновского; *2 –* псевдопла-

стичного; *3* – дилатантного

*1*

*2*

*3*

τ



Не подчиняется законам Ньютона и поведение структурированных твердообразных систем. Течение такой системы начнется в том случае, если напряжение сдвига превысит некоторое критическое значение, необходимое для разрушения структуры. Такое течение Бингам назвал *пластическим*, а критическое напряжение сдвига – *пределом текучести*.

Сопротивление деформированию таких систем описывается уравнением Бингама – Шведова:

τ = τ0 + ηпл .

Величина ηпл = (τ – τ0) / называется *пластической вязкостью*, а материал – пластичным. Для характеристики таких материалов обычно бывает достаточно двух реологических параметров: τ0 и ηпл. Величину τ0 называют *предельным динамическим напряжением сдвига*.

В соответствии с уравнением Бингама – Шведова после разрушения структуры вязкость системы принимает постоянное значение. Кривые течения должны иметь вид, представленный на рис.4.14.

Однако для большинства реальных структурированных коллоидных систем зависимость  от  имеет более сложный характер (рис. 4.15). Общая вязкость η пластичного материала, определяемая как отношение, имеет переменное значение:

η = ηпл + τ0 /.

τ



ηпл

η



τ

η



τ

τ



Рис. 4.14. Реологические

кривые идеального

пластичного материала

Рис.4 15. Реологические

кривые реального

пластичного материала





ηпл

В интервале напряжений сдвига τ*s* – τ*m* скорость сдвига реальных суспензий увеличивается нелинейно, затем при τ > τ*m* выполняется закон пластического течения. В этом случае величина τ0 – предельное динамическое напряжение сдвига, а τ*s* – предельное статическое напряжение сдвига. Такое поведение системы объясняется тем, что структура разрушается не сразу, а постепенно, по мере приближения напряжения сдвига к критическому напряжению.

Если в системе отсутствует структура или ее можно разрушить, например, введением электролитов, значение τ0 станет равным нулю. Уравнение Бингама – Шведова перейдет в уравнение Ньютона, пластическая вязкость станет истинной вязкостью.

В более широком интервале значений реологическая кривая имеет вид, приведенный на рис. 4.16, и называется *полной реологической кривой* (ПРК).

Для реальных систем переход от ползучести к пластическому и далее ньютоновскому течению происходит постепенно, реологическая кривая имеет *S*-образный вид (рис. 4.17).











τ

η



Рис. 4.17. Полная реологическая

кривая тиксотропного материала

Рис. 4.16. Теоретические полные

реологические кривые





τ





τ

τ0

III

I

I

II

На полной реологической кривой можно выделить три участка с линейной зависимостью  от : I *–* участок ползучести, II – участок пластиче­ского течения, III – участок ньютоновского течения. На кривой η = *f*(τ) также можно выделить три соответствующих участка: с высокой постоянной вязкостью η1, с переменной вязкостью η = ηпл + τ0/ и с низкой постоянной вязкостью η2.

Последний участок часто недостижим в режиме ламинарного течения из-за перехода к турбулентному течению. Для некоторых систем, имеющих высокую вязкость, первый участок практически сливается с осью абсцисс.

Сравнивая реологические кривые различных систем, можно дать сравнительную характеристику типов структур, энергий взаимодействия частиц этих систем и др.

Более общим реологическим уравнением, связывающим напряжение сдвига и скорость деформации, является уравнение Оствальда – Вейля:

τ = *k*,

где *k* и *n* – параметры, характеризующие исследуемую систему.

Вязкость системы определяют по уравнению

η = τ/= k.

Если *n* = 1, система представляет собой ньютоновскую жидкость, если *n* > 1 – это дилатантная жидкость, при *n* < 1 – псевдопластическая жидкость. Такие кривые были представлены на рис. 4.13.

Рис.4.18. Кривые течения твердообразных

тел: *1* – бингамовского; *2 –* псевдопластичного; *3* – дилатантного

*1*

*2*

*3*

τ



Течение твердообразных тел (τ0 > 0) описывается уравнением

τ – τ0 = *k*.

Реологические кривые таких систем представлены на рис. 4.18.

При *n* = 1 система представляет собой бингамовское тело (кривая *1*), если *n* < 1– псевдопластическое твердообразное тело (кривая *2*), если *n* > 1 – пластическое дилатантное тело (кривая *3*).

К бингамовским твердообразным телам можно отнести масляные краски, пульпы, шламы, буровые растворы. Твердообразные тела отличаются тем, что имеют предельное динамическое напряжение сдвига. Предельное динамическое напряжение сдвига для систем с коагуляционной структурой имеет относительно небольшие значения.

Твердообразные системы с жидкой дисперсионной средой называют *гелями*. К гелям относят глины, почвы, схватившуюся цементную суспензию и др. Высушенные гели называют *ксерогелями*.

Гели со временем “стареют”. Этот процесс представляет собой сжатие и упрочнение структуры, вытеснение из структуры части жидкости. Такой процесс называют *синерезисом*. Со временем коагуляционная структура может перейти в конденсационно-кристаллизационную.

**4.7. Концентрированные суспензии (пасты)**

*Суспензии –* это дисперсные системы, у которых дисперсная фазапредставляет собой твердое вещество, а дисперсионная среда – жидкость*.* Суспензии занимают особое место в природе и технике, прежде всего в строительной практике. К суспензиям относят почвы, грунты (при достаточном содержании влаги), керамические шликеры, цементные и известковые растворы, масляные краски и эмали, содержащие пигменты и прочие наполнители и другие системы. Большинство твердых материалов получено из сырьевых смесей, представляющих собой суспензии. От коллоидно-химических свойств суспензий зависят конечные физико-механические свойства строительных изделий.

Ранее были рассмотрены основные свойства дисперсных систем (молекулярно-кинетические, электрокинетические, реологические, адсорбция из растворов, агрегативная устойчивость и др.). Это в основном свойства дисперсных систем с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. Суспензии относят к тем же системам, поэтому для них характерны те же свойства. Однако суспензии, применяемые в строительной практике, имеют размеры частиц, гораздо большие (более 10–7 м), чем золи. Вследствие этого разбавленные суспензии быстрее седиментируют и практически неспособны к диффузии.

В строительной индустрии, как правило, применяют концентрированные суспензии, которые называются *пастами*. С повышением концентрации дисперсной фазы снижается агрегативная устойчивость суспензий. Концентрированные суспензии структурированы, они образуют пространственный каркас, это связнодисперсные системы с коагуляционной структурой. В концентрированных грубодисперсных суспензиях удельная поверхность дисперсной фазы значительно меньше, чем у коллоидных систем. Однако общая поверхность частиц в единице объема системы, имеющей гораздо большую концентрацию этих частиц, может быть соизмерима с общей поверхностью разбавленных коллоидных систем такого же объема. Таким образом, концентрированные суспензии имеют достаточно развитую поверхность раздела фаз, для них свойственна тенденция к снижению избытка поверхностной энергии. Частицы соединяются, образуя пространственные гелеобразные структуры. Частицы концентрированных суспензий находятся в особых, «стесненных» условиях, когда особенно заметна роль стабилизирующих поверхностных слоев. Образуя пространственные коагуляционные структуры, частицы связываются между собой через прослойки жидкости. Ячейки такой структуры заполнены дисперсионной средой.

Для большинства технологических процессов необходимо, чтобы применяемая суспензия была пластичной, подвижной. Однако при этом разбавление суспензий по ряду причин нежелательно. Для увеличения подвижности строительных смесей применяют механические методы разрушения структуры: постоянное перемешивание до начала формования изделий, вибрация при формовании. Применяют ультразвук, электромагнитное воздействие и др. Эти методы препятствуют возникновению структур и разрушают уже возникшие. Если прекратить внешнее воздействие, то суспензии восстановят свою структуру (тиксотропия).

Тиксотропные свойства суспензий широко используют в технологических процессах. Так, буровые растворы на основе глин, применяемые при бурении нефтяных и газовых скважин, имеют определенную подвижность. Они подаются в скважины, попадая на стенки, структурируются и предотвращают осыпание породы в скважину.

Для получения керамических изделий методом литья необходимо, чтобы сырьевая смесь была достаточно текучей. При заполнении форм суспензия должна быстро восстанавливать структуру. Для этого в смесь вводят различные добавки, позволяющие регулировать реологические свойства применяемых суспензий.

Тиксотропные свойства имеют цементные растворы и бетоны. При их укладке может преждевременно образоваться структура. Вторичное перемешивание или вибрирование смесей приводит их в разжиженное, удобное для укладывания состояние. При прекращении механического воздействия система вновь структурируется.

Процесс загустевания суспензий при механическом воздействии называют *дилатансией*. Для реологических кривых таких суспензий характерно увеличение вязкости при увеличении сдвигающего напряжения. Такое явление наблюдается для некоторых глинистых масс.

Для повышения подвижности суспензий применяют химические вещества, меняющие природу поверхности частиц. Это так называемые пластифицирующие добавки, пластификаторы. Они представляют собой, как правило, органические молекулы, по всей длине которых расположены различные функциональные группы, диссоциирующие в водных растворах (–SO3–, –COO–, –O–  и др.). Существует достаточно большое количество пластификаторов, наиболее эффективные из них называются *суперпластификаторами*.

Широко применяется в качестве суперпластификатора сульфомеламинформальдегид (Мельмент F 10):

Н

N

СН2

SO3–Na+

N

N

N

N

Н

N

СН2

Н

N

Н

Н



N

СН2

SO3–Na+

N

N

N

СН2

Н

Н

N

СН2

SO3–Na+

N

N

N

N

Н

N

СН2

Н

Эффективен в качестве пластификатора лигносульфонат технический (ЛСТ), имеющий общую формулу:

С

С

С

НО

Н

ОН

*НО*

Н

Н

SO3 –Na+

О

ОСН3

Из отечественных суперпластификаторов широко применяют, например, С-3 (СНФ) – продукт конденсации сульфированного нафталина с формальдегидом:

СН2

СН2

SO3–Na+

СН2

SO3– Na*+*

СН2

SO3– Na+

Пластификаторы, адсорбируясь на поверхности частиц суспензий, снижают поверхностное натяжение на границе твердое тело – раствор и тенденцию частиц к коагуляции, делают системы агрегативно устойчивыми и достаточно подвижными для технологических процессов.

Агрегативная устойчивость суспензий в зависимости от вида пластификатора обеспечивается разными факторами. Многие пластификаторы, имея на поверхности ионные группы, при адсорбции частью этих групп взаимодействуют с поверхностью частиц дисперсной фазы. Другая часть ионных групп направлена в дисперсионную среду. Они повышают одноименный заряд частиц и способствуют их отталкиванию.

Схема адсорбции пластификаторов и повышения агрегативной устойчивости суспензий приведена на рис. 4.19.

На энергетической кривой действие пластификаторов проявляется как повышение потенциального барьера и уменьшение второго потенциального минимума.

*1*

*2*

*1*

*3*

Рис. 4.19. Схема образования одноименно заряженной поверхности

частиц при адсорбции пластификаторов: *1* – частицы;

*2* – молекулы пластификатора; *3* – ионные группы

Однако, как показывают исследования, увеличение электростатической составляющей не настолько велико, чтобы стабилизировать цементные суспензии с достаточно большими частицами. По-видимому, в присутствии пластификаторов проявляются и другие факторы агрегативной устойчивости. При адсорбции гидрофильных суперпластификаторов на них формируется достаточно прочная структура из нескольких десятков и даже сотен молекулярных слоев воды. Эти слои окружают частицы, снижают резкий межфазный переход, межфазное натяжение, снижают тенденцию к коагуляции. То есть проявляется еще адсорбционно-сольватный фактор. Если в малоконцентрированной системе это способствует сохранению агрегативной устойчивости, то в пастах, где частицы вследствие очень большой концентрации, механически приведены в соприкосновение, это способствует пластифицированию системы, снижению предельного динамического напряжения сдвига и пластической вязкости.

Некоторые пластификаторы формируют структурно-механический барьер на поверхности частиц, механически препятствуют агрегации частиц. Вероятнее всего, при адсорбции пластификаторов «работают» совместно эти и другие факторы устойчивости.

**4.8. Эмульсии**

*Эмульсиями* называют дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза находятся в жидком состоянии. Эмульсии – это, как правило, грубодисперсные системы, у которых капельки дис-персной фазы имеют размеры от 1 до 50 мкм. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть взаимно нерастворимыми и очень сильно отличаться друг от друга по характеру молекул.

Различают *прямые* эмульсии, или эмульсии типа м/в («масло в воде»), и *обратные,* или эмульсии типа в/м («вода в масле»). У эмульсий первого типа капельки неполярной жидкости (общее название – масло) распределены в полярной дисперсионной среде (общее название – вода). В эмульсиях второго типа вода является дисперсной фазой, распределяется в виде капелек по всему объему масла, которое служит дисперсионной средой.

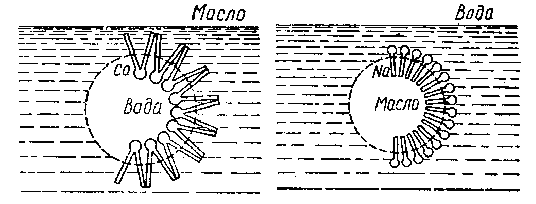
Эмульсии классифицируют также по объемной концентрации дисперсной фазы. Различают разбавленные (< 0,1%), концентрированные (от 0,1 до 74%) и высококонцентрированные, твердообразные (> 74%). Эмульсии обычно образуются при дроблении одной жидкости в другой (при диспергировании). При этом сильно увеличивается поверхность раздела между двумя жидкими фазами, а вместе с этим растет избыток поверхностной энергии. Такая система неустойчива, тенденция к снижению поверхностной энергии проявляется в сокращении поверхности при слиянии (коалесценции) отдельных капелек друг с другом и разделении дисперсной системы на два несмешивающихся слоя.

Чтобы эмульсия была устойчива, в систему при диспергировании добавляют вещества, обладающие поверхностной активностью на границе раздела вода-масло. Такие вещества называются *эмульгаторами*. Они адсорбируются на поверхности капелек, препятствуют их слипанию. Эмульгаторы в зависимости от их природы могут стабилизировать эмульсию путем понижения поверхностного натяжения, придания частицам эмульсии электрических зарядов, одинаковых по знаку, а также путем образования на поверхности раздела компактной пленки из эмульгатора, обладающей механической прочностью. Другими словами, эмульгаторы формируют определенные факторы устойчивости.

В качестве эмульгаторов применяют белки, мыла, синтетические ПАВ. Поверхностно-активные вещества в эмульсиях ориентируются в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера: полярные группы ПАВ обращены к полярной фазе, а неполярные радикалы – к неполярной фазе. В зависимости от типа ПАВ (ионогенные или неионогенные) капли эмульсии приобретают соответствующий заряд или на их поверхности возникают адсорбционно-сольватные слои (рис. 4.20).

Способность ПАВ образовывать эмульсии характеризуется *гидрофильно-липофильным балансом* (ГЛБ). Это определенное соотношение свойств гидрофильной и липофильной части молекулы ПАВ. Так, чем длиннее липофильный (гидрофобный) «хвост» молекулы, тем меньше значение ГЛБ.

Рис.4.20. Схема расположения молекул эмульгатора



Эмульгаторы с числом ГЛБ от 8 до 13 образуют прямую эмульсию, с числом ГЛБ от 3 до 6 – обратную. Если ПАВ лучше растворяется в воде, чем в масле, образуется прямая эмульсия, и наоборот. Эффективность эмульгатора тем выше, чем ближе по свойствам полярные и неполярные части молекул ПАВ к соответствующим фазам эмульсии.

В качестве наиболее эффективных эмульгаторов прямых эмульсий используют натриевые мыла с числом углеродных атомов 8–10, а также синтетические алкилсульфаты, алкилсульфонаты и др. Для образования обратных эмульсий используют ПАВ с длинными радикалами. Такие ПАВ образуют на поверхности капелек пленки, обладающие значительной вязкостью, обеспечивающие структурно-механический и энтропийный факторы устойчивости. Так получают высококонцентрированные эмульсии типа маргарина, где дисперсионная среда представляет собой лишь тонкие прослойки масла между каплями воды.

Стабилизация эмульсий возможна и с помощью высокодисперсных порошков. Механизм их действия аналогичен механизму действия ПАВ.

Порошки с гидрофильной поверхностью (глина, кремнезем и др.) стабилизируют прямые эмульсии. Гидрофобные порошки (сажа, гидрофобизированный аэросил и др.) стабилизируют обратные эмульсии.

Частицы порошка на поверхности капель эмульсий располагаются так, что большая часть их поверхности находится в дисперсионной среде. Для обеспечения устойчивости эмульсии необходимо плотное покрытие порошком поверхности капли.

Если степень смачивания частиц порошка-стабилизатора средой и дисперсной фазой сильно различается, то весь порошок будет находиться в объеме фазы, которая его хорошо смачивает. Стабилизации эмульсии не будет. Очевидно, для стабилизации эмульсии должно быть определенное соотношение смачивания порошка обеими жидкостями.

Эмульсии широко распространены как в природе, так и в различных отраслях промышленности. К природным эмульсиям относятся молоко, сливки, яичный желток, млечный сок каучуконосов и др. Продукты питания, такие, как майонез, маргарин, простокваша, сливочное масло, соусы представляют собой эмульсии. Многие лекарства готовят в виде различных эмульсий. В химической промышленности эмульсии применяют при проведении различных синтезов, для получения пористых органических сорбентов, мембран, пленок, покрытий.

В строительной практике широко распространены водоэмульсионные покрытия (краски, побелки), смазки форм при получении бетонных изделий, битумные эмульсии применяют при холодном асфальтировании дорог.

В промышленности часто возникает необходимость разрушить эмульсию. Как и другие стабилизированные системы, эмульсии разрушают, нейтрализуя действие эмульгатора. Прямые эмульсии, стабилизированные ионогенными эмульгаторами, можно разрушить добавлением электролитов с поливалентными ионами. Электролиты вызывают сжатие двойного электрического слоя и коалесценцию. Можно добавить вещество более поверхностно-активное, чем эмульгатор, которое само не образует прочных пленок. Например, спирты (пентиловый и др.) вытесняют эмульгаторы, растворяют их пленки и способствуют коалесценции капель эмульсии. Эмульгатор можно нейтрализовать другим эмульгатором, способствующим образованию эмульсий обратного типа. Эмульсию можно разрушить повышением температуры, электрическими методами, центрифугированием, фильтрованием через пористые материалы, которые смачиваются дисперсной средой, но не смачиваются веществом дисперсной фазы, и другими способами.

**4.9. Пены**

В общем случае *пена –* это дисперсная система с газовой дисперсной фазой. В зависимости от состава и состояния дисперсионной среды пены могут быть жидкими, твердыми и иметь более сложный состав.

Жидкая пена представляет собой концентрированную эмульсию газа в жидкости. Пузырьки газа (или воздуха), отделенные друг от друга тонкими жидкими пленками, образуют сплошную ячеистую структуру.

Для получения устойчивой жидкой пены, так же, как и при приготовлении эмульсий, необходим третий компонент. Он образует поверхностный слой, отличающийся по составу от взятой для приготовления пены, препятствует соединению воздушных пузырьков (коалесценции). Если нет пенообразователя, пена не может образоваться и сколь-нибудь долго существовать. В качестве пенообразователей применяют типичные ПАВ, белки и другие вещества.

Схема образования пены в полярной жидкости показана на рис. 4.21.

В жидкости пузырек воздуха, подобно капле эмульсии, стабилизирован слоем молекул ПАВ. Молекулы ПАВ ориентированы гидрофобной частью в воздушный пузырек, а гидрофильной частью – в полярную жидкость.

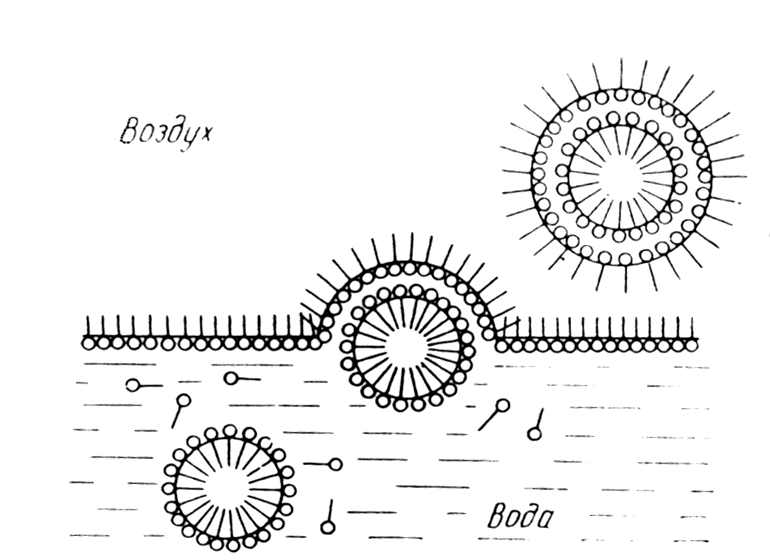


Рис. 4.21. Схема образования пузырька пены

При выходе пузырька из жидкости его стенки образуются двумя слоями молекул ПАВ, которые формируют двойные электрические или сольватные слои. Эти слои и обусловливают агрегативную устойчивость пен. С ростом концентрации газовой фазы в жидкости пена приобретает ячеистую, или сотообразную, структуру, в которой каждая ячейка представляет собой многогранник. Пузырьки газа в таких пенах разделены тончайшими пленками жидкости, образующими каркас, прочность которого определяется свойствами пенообразователя и его концентрацией (рис. 4.22).

Рис. 4.22. Структура концентрированных пен

Воздух

Воздух

Общей теории устойчивости пен нет. Считают, что причины устойчивости пен для различных пенообразователей могут быть различны.

Прежде всего, пены – это системы, неустойчивые к седиментации. Вследствие значительно меньшей плотности газовой фазы, происходит всплывание (обратная седиментация) пузырьков пены. На поверхности жидкой фазы образуется концентрированная пена.

Концентрированная пена напоминает пчелиные соты. В местах, где стенки пены соединяются, образуются углы с сильно вогнутой поверхностью. Разность капиллярных давлений в плоской части и в углах вызывает приток жидкости от плоских к вогнутым участкам.

В результате пленка утончается. Она как бы вытекает через плоский капилляр, образованный слоями пенообразователя. Пенообразователь замедляет стекание жидкости к углам, обусловливает высокую поверхностную вязкость пленки, ее структурно-механическую прочность. Адсорбционные слои пенообразователя образуют с водой два двойных электрических слоя или гидратные слои.

В соответствии с гипотезой Плато, устойчивой является пена, в которой сильно замедлено вытекание жидкости из пленок, имеющих повышенную вязкость раствора. Роль пенообразователя Плато объясняет тем, что пенообразователь сильно повышает вязкость раствора.

Согласно теории Гиббса, пленка отвечает на местные растяжения увеличением поверхностного натяжения, а на сжатие – его понижением. Система, стремясь к равновесию, приводит эти участки к исходному состоянию. При растяжении пленки поверхностная концентрация пенообразователя должна уменьшаться, что приведет к повышению поверхностного натяжения, а сжатие будет приводить к противоположному эффекту. Повышение поверхностного натяжения препятствует оттоку жидкости. Следовательно, при достижении минимальной толщины пленка может существовать во времени, не утончаясь.

П. А. Ребиндер объясняет устойчивость пен тем, что мыла и мылоподобные вещества образуют высоковязкие адсорбционные слои, имею-щие студнеобразное строение, которые обусловливают механическую прочность пены и препятствуют стеканию жидкости к углам ячейки.

Со временем в пене более мелкие пузырьки уменьшаются и исчезают, а более крупные – растут. Это объясняется тем, что, по законам капиллярности давление газа в мелких пузырьках больше, чем в крупных, и газ диффундирует из мелких в крупные пузырьки.

Устойчивость пен оценивается временем «жизни» пузырька пены или ее определенного объема. Установлено, что при использовании ПАВ в качестве пенообразователей с ростом их молекулярной массы стабильность пен увеличивается до определенного предела, а затем при дальнейшем увеличении молекулярной массы снижается. Максимум стабильности пен наблюдается и с увеличением концентрации таких пенообразователей, как истинно растворимые ПАВ (низкомолекулярные). Подобные вещества относят к пенообразователям первого рода. Пены, полученные с применением этих пенообразователей, быстро разрушаются по мере истечения междупленочной жидкости.

Коллоидные ПАВ и белки относят к пенообразователям второго рода. При увеличении их концентрации стабильность пен непрерывно повышается, что объясняется, по-видимому, возрастанием прочности структуры пены. Каркас пены, полученной с применением таких пенообразователей, очень устойчив и может сдерживать истечение междупленочной жидкости. Пенообразующая способность ионогенных ПАВ существенно выше, чем неионогенных ПАВ, что связывают с большой скоростью образования адсорбционных слоев из ионогенных ПАВ.

Пену могут образовывать также тонкие порошки твердых веществ. Однако их устойчивость зависит от определенного размера частиц. Обычно слишком мелкие частицы или крупнозернистые порошки дают менее устойчивые пены, чем частицы средних размеров.

С повышением температуры время жизни пены уменьшается, так как при этом увеличивается десорбция пенообразователя из поверхностного слоя, а также уменьшается вязкость. Если пенообразователь летучий, то его концентрация в поверхностном слое может быстро уменьшаться вследствие испарения и пленка быстрее разорвется. Испарение дисперсионной среды также ускоряет разрушение пены, так как пленка при этом быстрее утончается.

С увеличением вязкости жидкости устойчивость пены возрастает. Электролиты, как правило, снижают время жизни пены.

Пены находят широкое применение. В химической промышленности используют эффективные пенные аппараты, предназначенные для проведения процессов в газожидкостных системах: абсорбции, десорбции, испарения, конденсации, сушки и очистки газов, охлаждения газов и жидкостей и т. д. Высокая скорость протекающих процессов достигается увеличением поверхности контакта взаимодействующих фаз. Пены способствуют очистке поверхностей от различных загрязнений.

Пены применяют для тушения пожаров. Их огнегасящее действие состоит в охлаждении горячих предметов водой, содержащейся в пене, а также в преграждении доступа кислорода к ним. Пена всегда находится наверху и поэтому очень эффективна при тушении горючих жидкостей.

Для пен, образующихся в пенных огнетушителях, пенообразователем является лакричный экстракт, солодовый росток (отход пивоваренного производства), щелочные соли сульфонатриевых кислот и т. д.

В ряде производств пены мешают нормальному протеканию процессов, поэтому возникает необходимость разрушать пену или предотвращать ее образование. Для предотвращения пенообразования в систему вводят специальные пеногасители, применяют также и нехимические методы пеногашения.

Эффективными пеногасителями являются сложные эфиры, свободные жирные кислоты. Из нехимических методов разрушения пен применяют механические, термические и акустические. Механические методы заключаются в разбивании пены с помощью мешалок, циклонов, дисков. Этот процесс выполняется непосредственно в технологических

аппаратах или в специальных пеноразрушителях, куда предварительно выводят пену. Термический метод основан на испарении жидкости, находящейся в пленках пены. К этому же методу можно отнести воздействие на пену острым паром. В акустических методах для разрушения пены используется ультразвук частотой 1–1000 кГц.

Пены с твердой дисперсионной средой – *твердые пены* – нашли широкое распространение в качестве строительных, тепло- и звукоизоляционных материалов. Их получают путем отверждения растворов или расплавов пластмасс (пенопласты), бетона (пенобетон), стекла (пеностекло). При получении газонаполненных материалов (твердых пен), кроме основного компонента, играющего роль дисперсионной среды, в состав полупродукта вводят пенообразователи, которыми обычно служат вещества, легко разлагающиеся с выделением газов: карбонаты, диазоаминобензол и др.

Достаточно широко распространены в качестве теплоизоляционных, звукоизоляционных и отделочных материалов различные пенопласты. Для их получения применяют полистирол, поливинилхлорид, полиуретаны и др. В зависимости от свойств дисперсионной среды такие пеноматериалы могут быть жесткими или эластичными.

Примером эластичных пенопластов может служить поролон (пенополиуретан), применяемый в производстве мебели или как утеплитель.

В качестве теплоизоляционного материала в агрессивных средах используют пеностекло. Его получают спеканием тонкоизмельченного стекла и пенообразователя (мел, доломит).

Применяют также пенометаллы, получаемые из расплавов металлов, в которые вводят гидриды некоторых металлов. Гидриды распадаются, выделяют водород, который вспенивает металл. При быстром охлаждении получают пенометалл. Применяют как конструкционный и изоляционный материал.

При получении газобетонов применяют алюминиевую пудру. Алюминий в щелочной среде способствует выделению водорода, образующего в сырьевой смеси газовые ячейки. Эти ячейки сохраняются в затвердевшем бетоне.

В последние годы значительно возрос интерес к производству так называемого пенобетона. Отчасти это объясняется простой технологией и достаточно хорошими потребительскими свойствами продукции. Получают пенобетон, смешивая приготовленную в пеногенераторе жидкую пену с цементно-песчаной смесью. После твердения получают пенобетон. Для этого производства важным является подбор пенообразователей, которые давали бы устойчивую жидкую пену, не разрушающуюся при контакте с твердой фазой.

**4.10. Контрольные вопросы и задачи**

#### Вопросы и задания для самоподготовки

1. Как классифицируют дисперсные системы?
2. Как устроена коллоидная частица?
3. Что представляет собой явление седиментации? Как можно количественно охарактеризовать термодинамическую устойчивость системы к седиментации?
4. Какие системы называют монодисперсными и полидисперсными?
5. Что такое диффузия? Как проявляется диффузия в коллоидных системах?
6. Что такое диффузионно-седиментационное равновесие? Как можно определить размеры частиц в условиях диффузионно-седиментационного равновесия?
7. Какие вы знаете основные электрокинетические явления, характерные для дисперсных систем?
8. Какие вы знаете методы определения электрокинетического  
   потенциала?
9. Как влияет величина ζ-потенциала на агрегативную устойчивость дисперсных систем?
10. Какие вы знаете факторы устойчивости дисперсных систем?
11. Где в производственной деятельности используются агрегативно устойчивые коллоидные системы?
12. В чем заключаются, процессы коагуляции дисперсных систем? Какое практическое значение имеет коагуляция?
13. Почему лиофобные дисперсные системы агрегативно неустой­чивы? Как можно повысить агрегативную устойчивость?
14. Что называется тиксотропией? Где в строительной практике имеет место тиксотропия?
15. Каков механизм действия стабилизаторов? Где и как используют стаби­лизаторы для повышения агрегативной устойчивости строительных суспензий?
16. Что представляют собой силы молекулярного притяжения меж­ду частицами дисперсной фазы?
17. Что характеризует константа Гамакера?
18. Как влияют на структурно-механические свойства дисперсных  
    систем размеры частиц, силы взаимодействия между ними?
19. Что характеризует предельное динамическое напряжение сдви­га и пластическая вязкость дисперсных систем?
20. В чем заключается эффект Ребиндера? Где в практике исполь­зуют понизители твердости материалов?
21. Какие методы получения высокодисперсных систем используют в строительной индустрии?
22. Что изучает реология? Как связаны реологические и структурно-механические свойства дисперсных систем?
23. Как регулируются реологические свойства дисперсных систем,  
    применяемых в строительстве?
24. Изобразите схемы строения и напишите формулы коллоидных мицелл карбоната кальция, фосфата магния, если известно, что частицы имеют отрицательный заряд.
25. Напишите уравнение Стокса для седиментации, укажите фи­зический смысл входящих в него величин.
26. Приведите и проанализируйте уравнение Смолуховского для описания кинетики коагуляции.
27. Приведите примеры процессов коагуляции в производстве строительных материалов, керамических изделий.
28. Приведите уравнение Гельмгольца – Смолуховского, укажите физический смысл входящих в него величин, область применения уравнения.
29. Приведите примеры потенциальных кривых взаимодействия частиц дисперсных систем с разной степенью устойчивости.
30. Назовите типы структур (по классификации Ребиндера). Приведите примеры структур, применяемых в строительстве.
31. Приведите примеры реологических кривых для структурированных систем.
32. Приведите уравнения, характеризующие вязкость ньютоновских жидкостей и структурированных систем. Объясните физический смысл параметров, входящих в это уравнение.

# *Примеры решения задач*

**Задача 1.** Определите среднеквадратичный сдвиг  частицы микросус­пензии за время τ = 15 с при температуре опыта 293 К, если радиус частицы *r* = 30 нм, вязкость среды η = 10-3 Па⋅с. Опреде­лите коэффициент диффузии частиц данной системы.

*Решение*. Используем уравнение



Для определения коэффициента диффузии можно использовать уравнение

 м2/с.

**Задача 2.** Рассчитайте концентрацию частиц водной суспензии на высоте *h* = 5 см после установления диффузионно-седиментационного рав­новесия при *Т* = 293 К, если концентрация частиц у дна кюветы ν0  = 12,6⋅104  м-3. Плотность частиц ρ = 2,1⋅103 кг/м3, радиус частиц r = 15 нм. Плот­ность среды ρ0 = 103 кг/м3.

*Решение*. Используя представления о гипсометрическом законе, можно рассчи­тать концентрацию частиц



**Задача 3.** При электрофорезе смещение цветной границы золя в водной среде за 20 мин составляет 1,5 см, напряжение на электродах равно 36 В, расстояние между электродами 10 см. Рассчитайте значение электро­кинетического потенциала, если относительная диэлектрическая проницаемость среды ε = 81, вязкость среды η = 10-3 Па⋅с.

*Решение*. Для расчета воспользуемся выражением



**Задача 4.** Рассчитайте энергию взаимодействия сферических частиц золя с диаметром 160 нм в растворе 1,1-валентного электролита на расстоянии *h* = 10 нм при *T* = 298 К, если концентрация элект­ролита *С* =

= 2⋅10-2 моль/м3, потенциал φδ = 15 мВ, относительная диэлектрическая постоян­ная среды ε = 80,1, константа Га­макера *A\** = 310-20 Дж.

*Решение.* Учитывая, что для 1,1-валентного электролита *I = C*, найдем значение χ из уравнения



Энергия взаимодействия сферических частиц при малом потенциале поверхности, равна



**Задача 5.** Рассчитайте время половинной коагуляции θ и константы скорости коагуляции *К*, если известна начальная концентрация частиц

ν0 = 25,8⋅1014 м-3 и концентрация частиц ν∑ = 8,15 ⋅1013 м-3 через некоторое время τ = 250 с.

*Решение.* Кинетика коагуляции описывается уравнением Смолуховского

 ; 



# *Задачи для самостоятельного решения*

**Задача 1.** Рассчитайте радиус частиц гидрозоля, если известно значе­ние температуры *Т* и среднеквадратичное значение смещения частиц за время τ = 10 с (табл. 4.2). Вязкость воды η = 10-3 Па⋅с.

*Таблица .4.2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *Т*, К | 290 | 295 | 300 | 310 | 315 | 320 | 300 | 293 | 290 | 285 |
| м | 5,2 | 6,7 | 9,5 | 9,2 | 8,4 | 8,5 | 6,7 | 9,2 | 9,5 | 11,5 |

**Задача 2.** Определите среднеквадратичное значение смещения частицы кремнезема, если известны температура *Т*, время τ, удельная поверхность частиц *Ѕ*уд(табл. 4.3), а также вязкость среды η = 10 Па⋅с и плотность частиц ρ = 2,7⋅103 кг/м3.

*Таблица 4.3*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *Т*, К | 293 | 298 | 300 | 315 | 323 | 300 | 293 | 320 | 293 | 285 |
| τ, c | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 4 | 5 | 6 |
| *S*уд ⋅ 10-4, м2/кг | 1,1 | 0,8 | 1,5 | 2,5 | 5,0 | 0,5 | 9,2 | 8,4 | 6,2 | 4,5 |

**Задача 3.** Рассчитайте, за какое время сферические частицы дисперсной фазы суспензии оседают на высоту *h* = 0,15 м, если плотность дисперсионной среды ρ0 = 103 кг/м3, а вязкость η = 1,4·10-3 Па⋅с. Удельная поверхность и плотность частиц приведены в табл. 4.4.

*Таблица 4.4*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *S*уд·10-6, м2/кг | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 0,1 | 1,5 | 1,0 | 0,5 | 0,1 | 1,5 | 1,0 |
| ρ·10-3, кг/м3 | 4,0 | 3,5 | 4,0 | 2,0 | 1,0 | 2,0 | 2,5 | 4,0 | 2,5 | 1,0 |

**Задача 4.** Рассчитайте радиус и удельную поверхность частиц, используя значение скорости оседания частиц в различных средах и значения плотности частиц (табл. 4.5). Необходимые для расчета характеристики дисперсионной среды найдите в справочнике.

*Таблица 4.5*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Среда | вода | ацетон | толуол | изопропанол | вода | ацетон | толуол | изопропанол | вода | ацетон |
| ρ·10-3, кг/м3 | 2,7 | 2,9 | 3,0 | 3,5 | 4,0 | 2,5 | 2,8 | 3,0 | 2,7 | 2,9 |
| *U*·107, м/с | 1,2 | 10,5 | 5,6 | 0,8 | 10,5 | 8,2 | 16,0 | 0,9 | 5,5 | 4,5 |

**Задача 5.** При изучении электроосмотического движения растворов через слой измельченного песка получены данные, приведенные в табл. 4.6. Значение диэлектрической прони­цаемости среды ε = 80,3, вязкости η = 10-3 Па⋅с. Найдите значение электрокинетического потенциала.

*Таблица 4.6*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *I* ·103, A | 1,0 | 2,0 | 1,5 | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 3,0 | 3,1 | 2,5 | 2,0 |
| ω·102, мл/с | 2,0 | 2,3 | 2,6 | 2,1 | 0,9 | 1,5 | 1,8 | 2,5 | 2,0 | 2,2 |
| *х*·102, См·м-1 | 1,2 | 1,0 | 1,4 | 1,6 | 2,0 | 1,5 | 2,4 | 2,1 | 1,5 | 1,1 |

**Задача 6.** Зная значение электрокинетического потенциала частиц ζ, давление *Р* (табл. 4.7), определите значение потенциала течения на границе мембрана – раствор. Вяз­кость среды η = 1,15⋅10-3 Па⋅с,удельная электропроводность *х* = 0,02 См⋅м-1, относительная диэлектрическая проницаемость ε = 80.

*Таблица 4.7*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *ζ*·103, В | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 45 | 40 | 35 |
| *P*·10-4, Па | 5,0 | 6,1 | 4,5 | 4,0 | 4,8 | 3,9 | 5,2 | 5,5 | 6,2 | 4,9 |

**Задача 7.** Рассчитайте и постройте кривую энергии взаимодействия двух плоскопараллельных пластин в растворе KCl с концентрацией 2⋅10-3 моль/л на расстояниях от 0 до 80 нм (с шагом 10 нм). Для расчета исполь­зуйте данные табл. 4.8. Диэлектрическая, проницаемость среды ε = 79. Константа Гамакера *А\** = 1,5⋅10-20 Дж.

*Таблица 4.8*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| *Т*, К | 290 | 300 | 310 | 320 | 330 | 320 | 310 | 300 | 290 | 330 |
| φδ, мВ | 20 | 25 | 30 | 20 | 25 | 40 | 20 | 40 | 35 | 30 |

**Задача 8.** Определите величину энергетического барьера при взаимо­действии двух частиц золя с диаметром *d* = 0,2 мкм, если конс­танта Гамакера *A\** = 0,5⋅10-19 Дж, температура *T* = 293 К, диэле­ктрическая проницаемость среды ε = 81. Используйте данные табл.4.9.

*Таблица 4.9*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| φδ, В | 20 | 25 | 30 | 35 | 20 | 25 | 30 | 35 | 20 | 25 |
| χ·10-8, м-1 | 0,8 | 1,0 | 0,8 | 1,2 | 1,0 | 1,1 | 1,5 | 0,9 | 1,0 | 1,2 |

**Задача 9.** Определите константу скорости коагуляции золя, если кон­центрация частиц ν0 и νΣ приведена в табл. 4.10. Концентрацию определяли через τ = 250 с.

*Таблица 4.10*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| ν0·10-14, м-3 | 20 | 25 | 30 | 20 | 25 | 30 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| νΣ·10-14, м-3 | 4,9 | 5,2 | 10,3 | 6,2 | 6,5 | 9,0 | 7,2 | 8,4 | 8,8 | 8,5 |

**Задача 10.** Используя уравнение Эйнштейна, по данным табл. 4.11 рассчитайте значение коэффициента *n*, характеризующего форму частиц.

*Таблица 4.11*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатель | Вариант | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| φ | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| η·103, Па·с | 1,50 | 1,70 | 1,43 | 1,86 | 2,41 | 2,65 | 2,12 | 1,54 | 2,04 | 1,22 |

**Задача 11.** По результатам измерений градиента скорости сдвига и сдвигающего напряжения в суспензиях (табл.4.12) определите величины предельного динамического напряжения сдвига τ0 и пластическую вязкость ηплсистемы.

*Таблица 4.12*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Сдвигающее напряжение *Р*, Па, по вариантам | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 437 | 365 | 269 | 250 | 545 | 61 | 37 | 45 | 64 | 280 | 79 |
| 243 | 225 | 125 | 144 | 467 | 39 | 21 | 27 | 35 | 246 | 49 |
| 146 | 152 | 98 | 93 | 397 | 27 | 12 | 18 | 22 | 203 | 36 |
| 81 | 97 | 61 | 56 | 281 | 20 | 7 | 10 | 16 | 157 | 23 |
| 49 | 73 | 40 | 42 | 227 | 16 | 4 | 8 | 11 | 132 | 20 |
| 27 | 53 | 27 | 27 | 165 | 12 | 2 | 7 | 9 | 108 | 17 |
| 16 | 40 | 23 | 18 | 103 | 10 | 2 | 6 | 8 | 87 | 14 |
| 9 | 32 | 15 | 14 | 73 | 8 | 1 | 5 | 7 | 73 | 11 |
| 5 | 21 | 12 | 10 | 52 | 7 | 0 | 4 | 6 | 62 | 9 |

**4.11. Лабораторные работы**

**Работа 1. Седиментационный анализ суспензий**

*Цель работы*: овладеть приемами седиментационного анализа суспензий; определить дисперсный состав порошковых материалов, применяемых в строительстве (мела, кварца, глины и др.).

*Оборудование и реактивы*: торсионные весы, стакан на 1000 мл, алюминиевая чашечка с нитью, аналитические весы, мерный цилиндр на 1000 мл, секундомер, мешалка, минеральные порошки.

*Порядок выполнения работы.* Для полидисперсных систем используют метод непрерывного взвешивания осадка при седиментации.В стакан (рис. 4.23) наливают 800 мл воды и подставляют под торсионные весы так, чтобы чашечка погрузилась в жидкость, не доставая 3–4 см до дна стакана.

*2*

7

*5*

*6*

*9*

*1*

*3*

*10*

*11*

*4*

*8*

Замеряют расстояние *Н* от поверхности жидкости до дна чашечки и определяют массу *m* пустой чашечки в жидкости. Берут навеску исследуемого порошка, необходимую для приготовления ~1% суспензии в жидкости, находящейся в стакане. Убирают стакан из под торсионных весов, освобождают чашечку от жидкости. В стакан всыпают навеску порошка и движениями вверх и вниз тщательно перемешивают мешалкой полученную суспензию. Быстро помещают стакан под торсионные весы на то же место так, чтобы чашечка оказалась на той же глубине, что и в первом случае. Одновременно включают секундомер. Записывают показания торсионных весов через интервалы времени 0,5; 1,3,5,10,15,25,35,45,60,70 мин. Измерения заканчивают, когда весы в течение нескольких интервалов времени будут показывать постоянное значение массы осадка. Строят график зависимости *m* = *f*(τ) (см. рис. 4.24). На графике из точек, соответствующих равным промежуткам времени на оси τ проводят перпендикуляры к кривой и из точек пересечения с кривой строят касательные к оси *m*. По оси *m* определяют массу частиц (*m*1*, m*2*…mn*),осевших к данному времени, рассчитывают значение радиусов частиц

Рис. 4.23. Установка для седиментационных исследований:

*1*– плита; *2* – корпус весов непрерывного взвешивания; *3* – регулировочные винты; *4* – уровень; *5* – крючок; *6* – клетка; *7, 8* – компенсаторные барабаны; *9* – винты установки нуля весов непрерывного взвешивания; *10* – стакан; *11* – чашечка

*r* 

Рис. 4.24. График зависимости массы

осадка от времени

*m*

*m*1

*m*2

*m*3

τ1

τ2

τ3

τmax

*m*mаx

τ

Определяют массовую долю частиц каждой фракции ω = *mi* / *m*max,

где *mi* – масса каждой фракции, *m*max– максимальная масса осадка.

Все результаты записывают в табл. 4.14.

*Таблица 4.14*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Высота столба суспензии *Н*, м | Время  седиментации τ, с | Радиус частиц *r*, м | Массовая доля частиц ω, % | Значение |
|  |  |  |  |  |

Строят кривую распределения частиц по радиусам ω/Δ*r* = *f*(*r*)(см. рис. 4.25). При этом следует иметь в виду, что значения радиусов, полученные в результате расчетов, являются граничными для каждой фракции.

Полученные интегральная и дифференциальная кривые распределения позволяют судить о полидисперсности системы. По дифференциальной кривой определяют минимальное и максимальное значение радиусов частиц, а также радиус основной фракции по максимуму кривой.



*r*ср

*r*

Рис. 4.25. Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам

*Требования к отчету.*Отчет должен содержать описание работы, таблицу экспериментальных и расчетных данных, основные расчеты, кривую седиментации и дифференциальную кривую распределения частиц по радиусам, выводы о дисперсности исследуемого материала.

**Работа 2. Определение реологических параметров**

**дисперсной системы**

*Цель работы*: углубить представление о структурно-механических и реологических свойствах дисперсных систем; научиться определять реологические свойства и давать сравнительную характеристику различным дисперсным системам.

*Оборудование и реактивы*: ротационный вискозиметр ВСН–3; дисперсные материалы (цемент, мел, глина и др.), мерный цилиндр, торсионные весы.

Рис. 4.26. Полная реологическая кривая

дисперсной системы



τ0

τ

*1*

*II*

*III*

*Порядок выполнения работы.* Для измерения реологических параметров строительных суспензий используют ротационные вискозиметры, по результатам измерений строят реологические кривые, которые достаточно хорошо могут характеризовать свойства исследуемых суспензий.

На полной реологической кривой тиксотропного материала, представленной на рис. 4.26, можно выделить три участка. Первый участок характеризуется тем, что под действием сдвигающего напряжения идет частичное разрушение связей между частицами.

После некоторого значения τ0 связи между частицами не успевают восстанавливаться, система приобретает пластичные свойства (участок *II*). Третий участок представляет собой течение системы с разрушенной структурой, подобной ньютоновским жидкостям.

Для сравнительной оценки дисперсных систем по реологическим свойствам обычно достаточно знать предельное динамическое напряжение сдвига τ0 и пластическую вязкость ηпл. Чтобы найти эти параметры, достаточно иметь две точки на втором участке реологической кривой. Продолжение кривой *II* до пересечения с осью τ даст значение τ0, а котангенс наклона прямой участка *II*  к оси τ, даст значение ηпл.

Для определения τ0 и ηпл приготовленную суспензию тщательно перемешивают и помещают в пространство между цилиндрами вискозиметра так, чтобы ее уровень достигал верхнего обреза внутреннего цилиндра. Измерительная часть вискозиметра содержит два цилиндра, расположенных соосно (см. рис. 4.27). Один из цилиндров приводится во вращение с помощью электромотора. Скорость вращения можно задавать с помощью редуктора. Второй цилиндр соединен с пружиной, которая закручивается на определенный угол в зависимости от скорости вращения первого цилиндра и свойств исследуемой суспензии.

Рис. 4.27. Схема ротационного вискозиметра ВСН–3: *1* –плата;

*2* – телескопический столик; 3 – стакан; *4* – измерительный цилиндр;

*5* – втулка; *6* – измерительная пружина; *7* – ось; *8* – шкала; *9* – кожух

*2*

*3*

*4*

*1*

*8*

*7*

*6*

*5*

*9*

При включении электромотора связанный с ним цилиндр приходит во вращение. Это вращение передается суспензии и от нее второму цилиндру и пружине. Напряжение, которое испытывает пружина, пропорционально φ – углу поворота пружины.

Готовят ряд суспензий, измеряют значения углов поворота при разных скоростях движения цилиндра. По результатам измерений строят графики зависимости φ = *f* (*n*), где φ – угол поворота пружины; *n* – скорость вращения первого цилиндра (см. рис.4.28).

Убедившись, что экспериментальные точки укладываются на прямую, берут на прямой две произвольные точки и рассчитывают реологические параметры исследуемых суспензий.

*n*



Рис. 4.28. График экспериментальной

зависимости φ = *f(n)*

*α*

Пластическую вязкость ηпл определяют как тангенс угла *а* из выражения



Предельное динамическое напряжение сдвига τ0 определяют по отрезку, отсекаемому на оси напряжений, пользуясь выражением

.

В этих уравнениях А и В – константы прибора, их берут из инструкции к прибору.

*Требования к отчету.* Отчет должен содержать описание хода работы, принцип действия ротационного вискозиметра, графики зависимости ϕ = *f (n)* для исследуемых суспензий, рассчитанные значения τ0 и ηпл, сравнительную характеристику исследуемых суспензий.

**Итоговые тесты**

1. Термодинамический процесс, который идет при постоянном значении давления называется\_\_\_\_\_\_\_\_

а) изобарным б) изохорным

в) изотермическим г) адиабатным

д) циклическим

1. Термодинамический процесс, который идет при постоянном значении объема называется\_\_\_\_\_\_\_\_

а) изобарным б) изохорным

в) изотермическим г) адиабатным

д) циклическим

1. Термодинамическая система, в которой существует обмен с окружающей средой и теплотой, и веществом называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) изолированной в) открытой

б) закрытой г) адиабатной

1. Термодинамическая система, в которой отсутствует обмен энергией с окружающей средой, но работа может совершаться за счет убыли внутренней энергии называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) изолированной в) открытой

б) закрытой г) адиабатной

1. Теплота изобарного процесса определяется по уравнению\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) *Q* = *CV* (*T*2 – *T*1) = Δ*U*  в) *Q* = *W* =ν *RT* *ln* ****

б) *Q* = *CP* (*T*2 – *T*1) = Δ*Η* г) *Q* = 0

1. Теплота изохорного процесса определяется по уравнению \_\_\_\_\_\_\_\_

а) *Q* = *CV* (*T*2 – *T*1) = Δ*U*  в) *Q* = *W* =ν *RT* *ln* 

б) *Q* = *CP* (*T*2 – *T*1) = Δ*Η* г) *Q* = 0

1. Для обратимого изотермического процесса, например, фазового перехода при *p* = *const* изменение энтропии рассчитывают по уравнению \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) ∆*S =* в) ∆*S =*

б) ∆*S =* г) ∆*S =*

1. Если идёт нагревание или охлаждение системы при постоянном давлении, изменение энтропии рассчитывают по уравнению \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) ∆*S =* в) ∆*S =*

б) ∆*S =* г) ∆*S =*

1. Теплота изотермического процесса определяется по уравнению \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) *Q* = *CV* (*T*2 – *T*1) = Δ*U*  в) *Q* = *W* =ν *RT* *ln* 

б) *Q* = *CP* (*T*2 – *T*1) = Δ*Η* г) *Q* = 0

1. Теплота адиабатного процесса определяется по уравнению \_\_\_\_\_\_\_

а) *Q* = *CV* (*T*2 – *T*1) = Δ*U*  в) *Q* = *W* =ν *RT* *ln* 

б) *Q* = *CP* (*T*2 – *T*1) = Δ*Η* г) *Q* = 0

1. Математическое выражение второго начала термодинамики для необратимого процесса с бесконечно малым изменением теплоты, имеет вид\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а)  в) Δ*S >*

б)  г) Δ*S <*

1. Если процесс идёт при постоянной температуре, то для идеального газа расчет энтропии производят по уравнению\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) ∆*S =* в) ∆*S =*

б) ∆*S =* г) ∆*S =*

1. Система находится в состоянии равновесия, если \_\_\_\_\_\_\_\_

а) ∆*F* < 0 в) ∆*F* = 0

б) ∆*F* > 0 г) ∆*F* = 1

1. Критерием направленности процесса в общем случае является \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) ∆*H* в) ∆*U*

б) ∆*G* г) ∆*W*

1. В каком соотношении находятся ∆*G* и ∆*H* для данной термодинамической системы\_\_\_\_\_\_

а) ∆*G* = *T dS* - ∆*H* в) ∆*G* = ∆*H + T dS*

б) ∆*G* =∆*H - T dS* г) ∆*G* = ∆*H - T dS*

1. В каком соотношении находятся величины *dG*  и *dF* для данной термодинамической системы\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) *dF = dG + dU* в) *dG = dF + p*∆*V*

б) *dG = dF + dU* г) *dF = dG + p*∆*V*

1. 92 г NO2 нагревают при постоянном давлении на 150оС. Чему при этом равна работа?

а) 2,49 кДж в) 24,8 кДж

б) 4,98 кДж г) 0 кДж

1. При изобарном нагревании О2 на 100оС работа равна 12,46 кДж. Какое количество газа участвует в процессе?

а) 46,49 моль в) 46,49 г

б) 15 г г) 15 моль

1. 960 г О2 при 273оС расширяются от 0,15 м3 до 1,5 м3. Чему равна работа расширения?

а) 156,53 кДж в) 0 кДж

б) 313,07 кДж г) 680,6 кДж

1. Чему равно изменение энтропии при изотермическом расширении 32 г О2, если при этом объём увеличивается в 10 раз?

а) 19,11 Дж/мольК в) 83,1 Дж/мольК

б) 616,6 Дж/мольК г) 2659 Дж/мольК

1. Количество независимых параметров, которые можно произвольно менять в определенных пределах, чтобы при этом число и природа фаз не изменилась, называется\_\_\_\_\_\_\_\_

а) гетерогенной системой в) числом компонентов

б) числом степеней свободы г) числом фаз

1. Математическое выражение правила фаз Гиббса имеет вид \_\_\_\_\_\_\_

а) C = Φ − Κ + *n* в) С = К – Ф + *n*

б) С = К – Ф + *n* г) С = *n* –К – Ф

1. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона имеет вид \_\_\_\_\_\_\_\_

а) *d V* / *d Т* = Δ*Η* / (*Τ* Δ *V*) в) *d р* / *d Т* = Δ*Η* / (*Τ* Δ *V*)

б) *d Т* / *d р* = Δ*Η* / (*Τ* Δ *V*) г) *d р* / *d V* = Δ*Η* / (*р* Δ *Т*)

1. Для процессов возгонки, испарения применяют следующий вид уравнения Клаузиуса – Клапейрона \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) *d р* / *d Т* = Δ*Η* / (*Τ* Δ *V*) в) *d р* / *d Т* = Δ*Η* / (*R T* 2)

б) *d* ln *p* / *d Т* = Δ*Η* /( *R T* 2) г) *d* ln *p* / *d T* = Δ*Η* / (*Т* Δ*V*)

1. На диаграмме состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой между кривыми ликвидуса и солидуса находятся\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) твердая и жидкая фазы в) две твердых фазы

б) жидкая и газообразная фазы г) твердая и газообразная фазы

1. На диаграмме состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой в любой точке на кривой ликвидуса число степеней свободы равно \_\_\_\_\_\_

а) 0 в) 2

б) 1 г) 3

1. На диаграмме состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой в любой точке на кривой солидуса число степеней свободы равно\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 0 в) 2

б) 1 г) 3

1. Для двухкомпонентных систем при *р*=const максимальное число степеней свободы равно \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 0 в) 2

б) 1 г) 3

1. Для двухкомпонентной системы максимальное число фаз, находящихся в равновесии равно\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 1 в) 3

б) 2 г) 4

1. Для однокомпонентной системы минимальное число фаз, находящихся в равновесии равно\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 0 в) 2

б) 1 г) 3

1. Для двухкомпонентной системы минимальное число фаз, находящихся в равновесии равно\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 0 в) 2

б) 1 г) 3

1. Для трехкомпонентной системы минимальное число фаз, находящихся в равновесии равно\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 0 в) 2

б) 1 г) 3

1. Какую теплоту испарения должно иметь вещество, если известно, что давление насыщенного пара при 117оС и 167оС равно соответственно 13·105  и 65·105Па?

а) 5114 Дж/моль в) 15,98 кДж/моль

б) 44,3 кДж/моль г) 138,5 кДж/моль

1. При изменении температуры от 173оС до 203оС давление насыщенного пара над жидкой фазой увеличивается в 3 раза. Рассчитайте теплоту испарения вещества.

а) 10,75 кДж/моль в) 29,3 кДж/моль

б) 178 кДж/моль г) 65,3 кДж/моль

1. При нагревании однокомпонентной системы от 110оС до 173оС давление насыщенного пара изменяется от 5·105 до 50·105 Па. Определите теплоту испарения вещества.

а) 11,2 кДж/моль в) 48,9 кДж/моль

б) 51,8 кДж/моль г) 224 кДж/моль

1. При какой температуре давление насыщенного пара будет равно 7,5·105 Па, если при 27оС оно равно 2,5·105 Па, а теплота нагревания равна 21,26 кДж/моль?

а) 71оС в) 50оС

б) 196оС г) 205оС

1. Теплота плавления вещества при 500К равна 1150 кДж/моль. Объем жидкой фазы равен 2,4 м3, а зависимость давления от температуры выражается уравнением *р* = 30·106 + 1,1·103 *Т* + 1,2 *Т*2. Чему равен объем твердой фазы?

а) 4 м3 в) 0,5 м3

б) 2 м3 г) 1,4 м3

1. Чему равен объем жидкой фазы, если зависимость давления от температуры выражается уравнением р = 17·106 – 1,4·103 Т – 0,7 Т2, объем твердой фазы равен 1,8 м3, теплота плавления равна 491,6 кДж/моль. Процесс идет при температуре 330 К.

а) 1 м3 в) 2,6 м3

б) 0,8 м3 г) 0,2 м3

1. Зависимость давления от температуры выражается уравнением *р* = 3,5·106 + 2,1·103 *Т* + 2*Т*2. Как изменится объем системы в процессе плавления при 127оС, если теплота плавления равна 144 кДж/моль.

а) 1 м3 в) 0,3 м3

б) 1,2 м3 г) 0,6 м3

1. При температуре 52оС объем жидкой фазы равен 2,5 м3, объем твердой фазы 2 м3. Зависимость давления от температуры выражается уравнением *р*=17·105 + 3,1·103 *Т* + 2,1 *Т*2. Вычислите теплоту плавления.

а) 72,5 кДж/моль в) 1451 кДж/моль

б) 725,6 кДж/моль г) 1450,5 кДж/моль

1. Количество вещества растворенного компонента, содержащегося в одном литре раствора, называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) массовой долей в) молярной концентрацией

б) молярной долей г) моляльной концентрацией

1. Количество вещества растворенного компонента в 1000 г растворителя называется\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) массовой долей в) молярной концентрацией

б) молярной долей г) моляльной концентрацией

1. Растворы с бесконечно малой концентрацией растворенного вещества называются \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) предельно разбавленными в) регулярными

б) насыщенными г) атермальными

1. Растворы, при образовании которых имеет место тепловой эффект и изменение объема, а изменения энтропии такое же, как в идеальных растворах называются \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) предельно разбавленными в) регулярными

б) насыщенными г) атермальными

1. Если в растворе растворенное вещество находится в равновесии с осадком этого вещества, то такой раствор называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) предельно разбавленным в) ненасыщенным

б) насыщенным г) пересыщенным

1. Физический смысл\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ - ожидаемое понижение температуры замерзания растворителя, если в его 1000 г растворить 1 моль любого неэлектролита

а) константы равновесия в) криоскопической константы

б) эбулиоскопической константы г) константы Генри

1. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ это равновесная концентрация растворенного вещества в растворе

а) мольная доля в) растворимость

б) молярная концентрация г) моляльная концентрация

1. Понижение температуры замерзания по сравнению с чистым растворителем для неэлектролитов можно рассчитать по уравнению: \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) ∆*Т*з= ** в) ∆*Т*з= **

б) ∆*Т*з= ** г) ∆*Т*з= **

1. Первый закон Коновалова: пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к смеси \_\_\_\_\_\_\_\_

а) повышает общее давление пара при постоянной температуре и понижает температуру кипения раствора при постоянном давлении

б) понижает общее давление пара при постоянной температуре и уменьшает температуру кипения раствора при постоянном давлении

в) понижает общее давление пара при постоянной температуре и повышает температуру кипения раствора при постоянном давлении

г) повышает общее давление пара при постоянной температуре и увеличивает температуру кипения раствора при постоянном давлении

1. Смеси, для которых состав жидкости равен составу пара, называются \_\_\_\_\_\_\_\_

а) однокомпонентными в) азеотропными

б) однофазными г) гомогенными

1. Системы, в которых атомы, ионы одного компонента в узлах кристаллических решеток замещаются атомами или ионами другого компонента, растворенного в первом, называются \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) жидкие растворы внедрения в) твердые растворы внедрения

б) жидкие растворы замещения г) твердые растворы замещения

1. Системы, в которых атомы, ионы и другие частицы одного компонента не образуют собственных фаз, а размещаются между узлами кристаллической решетки другого компонента, называются \_\_\_\_\_\_\_\_

а) жидкие растворы внедрения в) твердые растворы внедрения

б) жидкие растворы замещения г) твердые растворы замещения

1. При растворении неэлектролита в растворителе температура кипения раствора повысилась на 3,4оС. Вычислите моляльную концентрацию растворенного вещества, если константа эбулиоскопии равна 1,7.

а) 5,1 в) 2

б)1,7 г) 0,5

1. Температура кипения растворителя равна 76,8оС, молярная масса 154 г/моль. Вычислите теплоту испарения, если эбулиоскопическая константа равна 0,8?

а) 9,4 Дж/моль в) 9,4 кДж/моль

б) 196 Дж/моль г) 196 кДж/моль

1. Известно, что чистый растворитель кипит при температуре 77оС, раствор кипит при 79оС. Определите мольную долю растворенного вещества, если теплота испарения равна 194 кДж/моль.

а) 0,38 в) 0,79

б) 7,9 г) 3,8

1. При какойтемпературе будет замерзать раствор, если температура замерзания чистого растворителя равна 5оС, мольная доля растворенного вещества равна 0,07, а теплота плавления равна 9,8 кДж/моль.

а) –0,4оС в) –9,6оС

б) 0,4оС г) 9,6оС

1. Рассчитайте величину парциального давлениялетучего компонента А, находящегося в бинарном растворе, если мольная доля летучего компонента В равна 0,4, давление насыщенного пара над компонентом В равно 1,3·104 Па, общее давление пара составляет 1·104 Па.

а)0,48·104 Па в)0,3·104 Па

б)1,52·104 Па г)2,3·104 Па

1. Известно, что общее давление пара над системой, состоящей из двух летучих веществ, неограниченно растворимых друг в друге равно 8,5·103 Па. Какова мольная доля вещества В, если парциальное давление вещества А равно 0,3·104 Па, давление насыщенного пара над веществом В = 1,1·104 Па?

а)1 в)0,07

б)0,5 г)0,2

1. Мольная доля летучего компонента А равна 0,7. Мольная доля летучего компонента В равна 0,3. Определите давление насыщенного пара над компонентом А, если давление насыщенного пара над компонентом В равно 3·104 Па, общее давление пара над двухкомпонентной системой составляет 2,5·104 Па.

а) 2,3·104 Па в)0,5·104 Па

б)1,3·104 Па г)4·104 Па

1. Давление насыщенного пара летучих компонентов А и В равно соответственно 3·104 Па и 5·104 Па, а мольные доли компонентов χА = 0,6; χВ = 0,2. Определите общее давление пара над бинарным раствором.

а) 2·104 Па в)8·104 Па

б)4,6·104 Па г)3,4·104 Па

1. Сцепление молекул и атомов друг с другом внутри однородной системы обусловлено\_\_\_\_\_\_\_

а) адгезией в) смачиванием

б) когезией г) поверхностным натяжением

1. Для реальных тел прочность на разрыв \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) меньше работы когезии в) равна работе когезии

б) больше работы когезии г) не сопоставима с работой когезии

1. В процессе измельчения твердых тел поверхностная энергия системы \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) увеличивается в) остается постоянной

б) уменьшается г) сначала уменьшается, потом постоянна

1. Совокупность дисперсных частиц вместе с окружающей их средой называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) дисперсной фазой в) дисперсионной средой

б) дисперсной системой г) дисперсностью

1. Уравнение Юнга – Лапласа имеет вид \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) σт-г= σж-г + σт-ж sin θ в) σт-г= σт-ж + σж-г cos θ

б) σт-г= σж-г + σт-ж cos θ г) σт-г= σт-ж + σж-г sin θ

1. При полном смачивании краевой угол смачивания равен \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) 0° в) 120°

б) 90° г) 180°

1. Уравнение Венцеля – Дерягина имеет вид \_\_\_\_\_\_\_\_

а) *К* = θш  + θ в) θш = *К*/θ

б) θш  = *К* + θ г) θш = *К* · θ

1. При снижении поверхностного натяжения σж-г смачивание \_\_\_\_\_\_\_\_

а) увеличивается в) сначала увеличивается, затем уменьшается

б) уменьшается г) остается неизменным

1. При больших концентрациях адсорбата уравнение Ленгмюра имеет вид \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) *А* = *А*∞** в) *А* = *А*∞

б) *А* = *А*∞*КС* г) *А* = **

1. Уравнение Фрейндлиха имеет вид \_\_\_\_\_\_\_\_

а) *А = k·р* в) *А = р1/n*

б) *А = k+ р1/n* г) *А = k· р1/n*

1. Посадочная площадка одной молекулы *S*0 и емкость монослоя *А*∞ связаны следующим соотношением \_\_\_\_\_\_\_\_

а) *S0*= в) *S0*=

б) *S0*= г) *S0*= –

1. Адсорбционное уравнение Ленгмюра применимо для \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) полимолекулярной адсорбции

б) мономолекулярной адсорбции

в) мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции

г) адсорбции с капиллярной конденсацией

1. Рассчитайте величину поверхностного натяжения на границе жидкость – газ, если работа адгезии жидкости к твердой поверхности равна 78,4 мДж/м2, а косинус краевого угла смачивания равен 0,6.

а) 47 мДж/м2 в) 131 мДж/м2

б) 49 мДж/м2 г) 125 мДж/м2

1. Каким должно быть поверхностное натяжение на границе жидкость – газ, чтобы работа адгезии жидкости к твердой поверхности была равна 53,3 мДж/м2. Косинус краевого угла смачивания равен 0,3.

а) 69 мДж/м2 в) 41 мДж/м2

б) 16 мДж/м2 г) 178 мДж/м2

1. Чему равна работа адгезии жидкости к твердой поверхности, если поверхностное натяжение на границах жидкость – газ, твердое тело – газ и твердое тело – жидкость равны соответственно 72 мДж/м2, 31 мДж/м2, 45 мДж/м2 ?

а) 4 мДж/м2 в) 148 мДж/м2

б) 86 мДж/м2 г) 61 мДж/м2

1. Поверхностное натяжение на границе жидкость – газ и твердое тело – жидкость равно соответственно 88 мДж/м2 и 37 мДж/м2. Вычислите поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ, если работа адгезии равна 81 мДж/м2?

а) 30 мДж/м2 в) 132 мДж/м2

б) 44 мДж/м2 г) 206 мДж/м2

1. В 20 мл раствора гидрофобизатора поместили 25 г цемента с удельной поверхностью 5,1·105 м2/кг. Какова была концентрация гидрофобизатора до адсорбции, если величина адсорбции равна 7,8·10-10 моль/м2, а концентрация гидрофобизатора после адсорбции равна 0,5 моль/м3?

а) 0,8 моль/м3 в) 1,5 моль/м3

б)1,2 моль/м3 г) 1 моль/м3

1. Какова начальная концентрация раствора пластификатора, если после его адсорбции на цементе концентрация уменьшилась до 0,8 моль/л. Объём раствора 25 мл, масса навески 10 г, величина удельной адсорбции равна 0,2·10-8 моль/м2, удельная поверхность цемента 5·105 м2/кг.

а) 2 моль/м3 в) 1 моль/м3

б)1,5 моль/м3 г) 1,2 моль/м3

1. Определите изменение концентрации пластификатора в растворе объёмом 50 мл, если в него поместили 15 г цемента с удельной поверхностью 4,7·105 м2/кг. Величина удельной адсорбции 0,22 ·10-8 моль/м2.

а) 0,3 моль/м3 в) 0,6 моль/м3

б) 3 моль/м3 г) 6 моль/м3

1. Навеску адсорбента массой 30 г с удельной поверхностью 5,8·105 м2/кг поместили в раствор адсорбата объёмом 40 мл. Определите величину изменения концентрации раствора, если величина удельной адсорбции равна 0,14·10-8 моль/м2.

а) 6 моль/м3 в) 0,3 моль/м3

б) 0,6 моль/м3 г) 3 моль/м3

1. Дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсной фазы и твердой дисперсионной среды, называется \_\_\_\_\_\_\_\_

а) твердой гетерогенной системой в) пористым телом

б) капиллярной системой г) суспензией

1. Дисперсная система, состоящая из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды, называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) капиллярной системой в) суспензией

б) пористым телом г) эмульсией

1. Дисперсная система, состоящая из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды,называется \_\_\_\_\_\_\_\_

а) суспензией в) пеной

б) эмульсией г) аэрозолем

1. Дисперсная система, состоящая из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды, называется \_\_\_\_\_\_\_

а) суспензией в) пеной

б) эмульсией г) аэрозолем

1. К ультрамикрогетерогенным относятся системы, у которых размер частиц \_\_\_\_\_\_\_\_

а) 10 -7 - 10 -9 м в) 10 -7  - 10 -9 см

б) 10 -5 - 10 -7 м г) 10 -5  - 10 –7 см

1. К микропористым относятся системы, у которых размер частиц \_\_\_\_\_\_\_\_

а) более 2·10 -7 м б) 2·10 -5 - 10 -7 м

в) 10 -7  - 10 -9 м г) менее 2·10 –9 м

1. Метод получения высокодисперсных систем дроблением исходного сырья называется \_\_\_\_\_\_\_\_

а) диспергацией в) пептизацией

б) конденсацией г) седиментацией

1. Кристаллизация частиц из водных растворов или капель из пресыщенного пара называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) диспергацией в) пептизацией

б) конденсацией г) седиментацией

1. Перемещение дисперсионной среды относительно дисперсной фазы под действием электрического поля называется \_\_\_\_\_\_\_\_\_

а) электроосмосом в) потенциалом течения

б) электрофорезом г) потенциалом седиментации

1. Перемещение дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием электрического поля называется \_\_\_\_\_\_\_\_

а) электроосмосом в) потенциалом течения

б) электрофорезом г) потенциалом седиментации

1. Уменьшение межфазного натяжения вследствие возникновения двойного электрического слоя обусловлено \_\_\_\_\_\_\_\_

а) гидродинамическим фактором агрегативной устойчивости

б) энтропийным фактором агрегативной устойчивости

в) электростатическим фактором агрегативной устойчивости

г) адсорбционно-сольватным фактором агрегативной устойчивости

1. Уменьшение межфазного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой в результате формирования на поверхности частиц полимолекулярных слоев из дисперсионной среды обусловлено \_\_\_\_\_\_\_

а) гидродинамическим фактором агрегативной устойчивости

б) энтропийным фактором агрегативной устойчивости

в) электростатическим фактором агрегативной устойчивости

г) адсорбционно-сольватным фактором агрегативной устойчивости

1. Плотность среды и дисперсной фазы равны соответственно 2300 кг/м 3 и 1500 кг/м  3. Определите радиус шарообразных частиц, если они оседают в дисперсионной среде, имеющей вязкость 1,2·10 –3 Па·с, со скоростью 5,8·10 –14 м /с.

а) 4·10 -20 м в) 8·10–20 м

б)2·10–10  м г) 3·10–20 м

1. В жидкости, имеющей вязкость 2,4·10–3 Па·с и плотность 1400 кг/м3, оседают шарообразные частицы со скоростью 1,3·10 –14  м/с. Плотность дисперсной фазы 2800 кг/м 3 . Вычислите радиус частиц.

а) 2·10  -10 м в) 1·10 –10 м

б)1·10 –20  м г) 2·10 –20 м

1. Скорость оседания шарообразных частиц равна 0,22 ·10 -14 м/с. Разность между плотностью среды и частиц составляет 900 кг/м3, радиус частиц 0,5·10 –10 м. Определите вязкость среды.

а) 8,8·10  -3 Па·с в) 4,4·10 –3 Па·с

б)1,1·10 –3  Па·с г) 2,2·10 –3 Па·с

1. Какова должна быть вязкость дисперсионной среды, чтобы частицы с радиусом 0,7·10–10 м, оседали в ней со скоростью 0,5·10–14  м/с. Плотность частиц больше плотности среды на 500 кг/м3.

а) 1,07·10 -3 Па·с в) 0,75·10–3 Па·с

б)2,14·10–3  Па·с г) 1,5·0–3 Па·с

1. Какова вязкость дисперсионной среды, если при электрофорезе граница золя за 25 минут смещается 1,6 см. При этом значение электрокинетического потенциала равно 0,073 В, расстояние между электродами 20 см, напряжение на электродах 45 В, ε = 80, ε 0  = 8,85·10-12 Ф/м.

а) 6,6·10-3 Па·с в) 0,66·10–3 Па·с

б)0,11·10–3  Па·с г) 1,1·10–3 Па·с

1. При смещении границы золя относительно среды, значение ξ-потенциала составило 0,057 В. Напряжение на электродах равна 47 В, ε0  = 8,85 ·10 -12 Ф/м, ε = 81, расстояние между электродами 0,17 м. Рассчитайте величину вязкости среды, если за 30 минут граница золя сместилась на 1,7 см.

а) 1,2 ·10 -3 Па ·с в) 0,2 · 10 –3 Па ·с

б)0,12 ·10–3  Па · с г) 0,02 ·10 –3 Па · с

1. Определите расстояние между электродами, если при электрофорезе граница золя за 15 минут сместилась на 1,4 см, а значение ξ-потенциала составило 0,098 В. Вязкость среды равна 0,7 ·10 –3 Па ·с, напряжение на электродах 39 В, ε 0  = 8,85 ·10 -12 Ф/м, ε = 80.

а) 25 м в) 15 см

б) 25 см г) 15 м

1. Значение электрокинетического потенциала при электрофорезе равно 0,09 В. При этом граница золя сместилась за 20 минут относительно среды на 1,7 см. Найдите расстояние между электродами, если вязкость среды равна 1,2 ·10 –3 Па ·с, напряжение на электродах 42 В, ε0  = 8,85 ·10 -12 Ф/м, ε = 81.

а) 2 см в) 20 см

б) 20 м г) 2 м

**Перечень вопросов для подготовки к экзамену**

1. Первое начало термодинамики. Основные понятия и пара

метры. Эквивалентность теплоты и работы.

2. Формулировки первого начала термодинамики. Внутренняя

энергия и энтальпия.

3.Понятие о процессах обратимых и необратимых, равновесных

и неравновесных. Теплота и работа расширения идеальных га

зов.

4. Термохимия. Закон Гесса.

5. Зависимость тепловых эффектов от температуры. Уравнение

Кирхгоффа.

6. Второе начало термодинамики. Формулировки

7. Энтропия. Изменение энтропии в разных процессах.

8. Термодинамические потенциалы как критерии направленно

сти процессов

9. Характеристические функции.

10. Парциальные мольные величины.

11. Понятие о химическом потенциале. Химический потенциал как критерий направленности процессов.

12. Фазовые равновесия Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.

13. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды.

14. Полиморфизм. Диаграмма состояния SiO2.

15. Двухкомпонентные системы с простой эвтектикой.

16. Двухкомпонентные системы, образующие химические

соединения. Диаграмма состояния СаО – SiO2.

17. Трехкомпонентные системы.

18. Растворы. Общие определения. Уравнения Гиббса-Дюгема, Рауля.

19. Жидкие растворы. Разбавленные растворы не летучих

компонентов в жидкости.

20. Понижение температуры замерзания и повышение

температуры кипения разбавленных растворов.

21. Осмотическое давление растворов.

22. Насыщенные растворы.

23. Растворы жидкостей в жидкостях. Летучие неограниченно

смешивающиеся жидкости

24. Ограниченно взаимно растворимые жидкости.

25. Распределение третьего компонента между двумя

несмешивающимися жидкостями. Экстракция.

26. Растворы газов в жидкостях.

27. Твердые растворы. Системы с неограниченной

растворимостью компонентов.

28. Системы, ограниченно растворимые в твердом виде.

Диаграммы первого типа.

29. Системы, ограниченно растворимые в твердом виде.

Диаграммы второго типа.

30. Поверхностная энергия, поверхностное натяжение

31. Когезия и адгезия. Вывод и анализ основных уравнений.

32. Смачивание и растекание жидкостей. Уравнение Юнга.

33. Адсорбция. Адсорбционное уравнение Гиббса.

34. Адсорбция паров и газов на твердой поверхности.

Уравнение Генри, Ленгмюра, БЭТ, Фрейндлиха.

35. Особенности адсорбции из растворов. Молекулярная адсорбция из растворов.

36. Адсорбция из растворов ионов.

37. Роль адсорбционных процессов в производстве строительных изделий

38. Образование и строение двойного электрического слоя (ДЭС).

39. Роль ДЭС в формировании структурных свойств дисперсных систем.

40. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем.

Строение мицелл.

41. Кинетические свойства дисперсных систем. Седиментация и

седиментационный анализ.

42. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.

43. Электрокинетические свойства дисперсных систем.

44. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем. Факторы устойчивости.

45. Концентрированные суспензии (пасты). Свойства, применение в строительной практике.

46. Основные понятия и законы реологии.

47. Структурно-механические и реологические свойства

дисперсных систем, применяемых в строительстве.

48. Суперпластификаторы как регуляторы реологических свойств строительных суспензий.

49. Эмульсии. Механизм действия эмульгаторов. Применение

эмульсий в строительной практике.

50. Пены. Механизм пенообразования. Твердые пены. Применение в строительстве.

**Краткий словарь основных терминов**

**Абсорбция газов** – объемное поглощение газа или пара жидкостью (абсорбентом), приводящее к образованию раствора.

**Адгезия** – сцепление приведенных в контакт разнородных твердых или жидких тех (фаз).

**Адсорбция** – концентрирование вещества (адсорбата) из объема фаз на поверхности раздела между ними.

**Азеотропные смеси** – нераздельнокипящие смеси, характеризуются равенством составов равновесных жидкой и газовой фаз.

**Аэрозоли** – дисперсные системы, состоящие из мелких частиц, взвешенных в воздухе или другом газе.

**Второе начало термодинамики** – устанавливает существование энтропии как функции состояния макроскопической системы и определяет для всех протекающих в природе процессов соотношение между энтропией и теплотой.

**Вязкость** – свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при сдвиге, растяжении и других видах деформации.

**Генри закон** – растворимость газа прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором.

**Гесса закон** – тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы и не зависит от ее промежуточных состояний.

**Диаграмма плавкости** – диаграмма состояния конденсированных систем с числом компонентов 2 и более, характеризующая равновесие твердых фаз системы с жидкой фазой.

**Диаграмма растворимости** – диаграмма состояния конденсированных систем с числом компонентов 2 и более, характеризующая равновесие твердых фаз системы с жидкой фазой.

**Диаграмма состояния** – графическое изображение всех возможных фазовых состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния – температуры, давления, объема, состава (для многокомпонентных систем).

**Дисперсность** – характеристика размеров частиц дисперсной фазы в дисперсных системах.

**Дисперсные системы** – гетерогенные системы из 2 или более фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

**Золи** – коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой.

**Идеальный газ** – теоретическая модель газа, в котором средняя кинетическая энергия частиц много больше средней потенциальной энергии их взаимодействия.

**Коагуляция** – слипание частиц дисперсной фазы в коллоидных системах.

**Коалесценция** – слияние капель или газовых пузырьков при их соприкосновении.

**Когезия** – сцепление частиц вещества (молекул, ионов, атомов), составляющих одну фазу.

**Коллоидные системы** – дисперсные системы с частицами дисперсной фазы от 10-5 до 10-7 см.

**Конденсация** – переход вещества из газообразного состояния в жидкое или твердое.

**Криоскопия** – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

**Лиофильность и лиофобность** – термины, характеризующие способность вещества (тела) взаимодействовать с жидкой средой.

**Мицеллы** – сольватированные частицы дисперсной фазы золя.

**Пены** – ячеистые структурированные дисперсные системы, образованные скоплением пузырей газа (пара), разделенных тонкими прослойками дисперсионной среды.

**Пептизация** – распад агрегатов частиц в дисперсных системах; процесс обратный коагуляции.

**Первое начало термодинамики** – закон сохранения энергии для процессов, сопровождающихся тепловыми выделениями.

**Плавление** – переход вещества из кристаллического в жидкое состояние при нагревании.

**Пластификаторы** – поверхностно-активные добавки, которые вводят в строительные растворы и бетонные смеси для повышения их подвижности и снижения содержания воды.

**Пластичность** – свойство тел накапливать остаточные деформации под действием внешних сил без макроскопических нарушений сплошности тела.

**Поверхностно-активные вещества (ПАВ)** – вещества, которые концентрируются на поверхности раздела фаз, вызывая снижение поверхностного натяжения.

**Поверхностное натяжение** – термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз.

**Растворы** – гомогенные смеси переменного состава. Могут быть газовыми, жидкими и твердыми.

**Рауля закон** – относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно мольной доле растворенного вещества.

**Реология**  изучает деформационные свойства реальных тел.

**Седиментация** – направленное движение частиц в поле действия гравитационных или центробежных сил.

**Сольватация** – взаимодействие растворенных частиц с молекулами растворителя.

**Сублимация** – переход вещества из твердого состояния непосредственно (без плавления) в газообразное.

**Суспензии** – грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

**Тепловой эффект реакции** – теплота, выделенная или поглощенная термодинамической системой при протекании в ней химической реакции при условии, что данная система не совершает никакой работы, кроме работы расширения, а температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

**Теплоемкость** – отношение количества теплоты, сообщенной системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры.

**Термодинамическая система** – любой макроскопический материальный объект, отделенный от внешней среды реальными или воображаемыми границами и являющийся предметом термодинамического рассмотрения.

**Фаза** – совокупность частей системы, тождественных по химическому составу и термодинамическим свойствам и находящихся между собой в термодинамическом равновесии.

**Фазовое равновесие** – сосуществование термодинамически равновесных фаз, образующих гетерогенную систему.

**Хроматография** – метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ.

**Эбулиоскопия** – физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

**Эмульсии** – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой.

###### **Приложения**

*Приложение 1*

**Основные и производные единицы**

**международной системы единиц (СИ)**

**Основные единицы**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Название величины | Единицы измерения | Размерность |
| Длина | метр | м |
| Масса | килограмм | кг |
| Время | секунда | с |
| Сила электрического тока | ампер | А |
| Температура | градус Кельвина | К |
| Сила света | кандела | кд |
| Количество вещества | моль | моль |

**Производные единицы**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Название  величины | Обозна-чение | Размерность | Численные значения |
| Объем | *V* | м3= 103 л |  |
| Сила | *F* | Н = м ·кг · с -2 |  |
| Давление | *P* | Па = Н/м -2 | 1,013⋅105 н.у.) |
| Давление | *P* | торр ≈ 0,1013МПа |  |
| Энергия | *E* | Дж = м2 · кг · с -2 |  |
| Электрический заряд | *g* | Кл = А · с |  |
| Электрический потенциал | ϕ | В = Дж · А -1 · с-1 |  |
| Электрическое сопротивление | Ω | Ом = В · А -1 |  |
| Длина | *L* | Å = 10 -10 м |  |
| Атомная единица массы |  | А.е.м. | 1,6606⋅10-27 |
| Молярная масса | *М* | кг/моль |  |
| Молярный объем | *VM* | м3/моль | 22,4⋅10-3 (н.у.) |
| Постоянная Авогадро | *N*A | моль-1 | 6,022045⋅1023 |
| Газовая постоянная | *R* | Дж/(К⋅моль) | 8,31441 |
| Плотность | ρ | кг/м3 |  |

*Приложение 2*

**Термодинамические свойства некоторых простых веществ и соединений**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | | ∆*Н°f*, 298,  кДж/моль | *S*°298  Дж/(моль∙К) | | ∆*G*°*f*, 298  кДж/моль | | *C*°*P*, 298,  Дж/(моль∙К) | | | Коэффициенты уравнения *С*°*Р* = *f* (*T*) | | | | | | Интервал температур,  К | |
| *а* | | | *в* ∙ 103 | *с* ∙ 10-5 | |
| 1 | | 2 | 3 | | | 4 | | 5 | | | 6 | 7 | | | 8 | | 9 |
| **Простые вещества** | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| С (алмаз) | 1,90 | | 2,38 | 2,83 | | | 6,07 | | 9,12 | | | 13,22 | | | – 6,19 | 298 – 1200 | |
| С (графит) | 0 | | 5,74 | 0 | | | 8,53 | | 17,15 | | | 4,27 | | | – 8,79 | 298 – 2500 | |
| Cl2 (г.) | 0 | | 223,00 | 0 | | | 33,84 | | 36,69 | | | 1,05 | | | – 2,52 | 298 – 3000 | |
| F2 (г.) | 0 | | 202,90 | 0 | | | 31,32 | | 34,69 | | | 1,84 | | | – 3,35 | 298 – 2000 | |
| Н (г.) | 217,98 | | 114,60 | 203,28 | | | 20,79 | | - | | | - | | | - | до 20000 | |
| Н2 (г.) | 0 | | 130,60 | 0 | | | 28,83 | | 27,28 | | | 3,26 | | | 0,50 | 298 – 3000 | |
| Hg (ж.) | 0 | | 76,10 | 0 | | | 27,82 | | - | | | - | | | - | 298 – 630 | |
| Hg (г.) | 60,83 | | 174,90 | 31,80 | | | 20,79 | | - | | | - | | | - | до 4000 | |
| I2 (кр.) | 0 | | 116,73 | 0 | | | 54,44 | | 40,12 | | | 49,79 | | | - | 298 – 385 | |
| Li (кр.) | 0 | | 28,03 | 0 | | | 23,64 | | 12,76 | | | 35,98 | | | - | 298 – 450 | |
| Mg (кр.) | 0 | | 32,55 | 0 | | | 24,80 | | 22,30 | | | 10,64 | | | – 0,42 | 298 – 92.0 | |
| N2 (г.) | 0 | | 191,50 | 0 | | | 29,10 | | 27,87 | | | 4,27 | | | - | 298 – 2500 | |
| Na (кр.) | 0 | | 51,42 | 0 | | | 28,22 | | 20,92 | | | 22,43 | | | - | 298 – 371 | |
| Ni-*a* | 0 | | 29,86 | 0 | | | 26,05 | | 16,99 | | | 29,46 | | | - | 298 – 633 | |
| O (г.) | 249,18 | | 160,95 | 231,75 | | | 21,90 | | - | | | - | | | - | 298 | |

208

## Продолжение прил. 2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | 5 | 6 | | 7 | 8 | | 9 |
| O2 (г.) | | 0 | | 205,03 | | 0 | 29,36 | 31,46 | | 3,39 | – 3,77 | | 298 – 3000 |
| O3  (г.) | | 142,30 | | 238,80 | | 162,76 | 39,20 | 47,03 | | 8,03 | – 9,04 | | 298 – 1500 |
| P (белый) | | 0 | | 44,35 | | 0 | 23,20 | - | | - | - | | 273 – 317 |
| P (красный) | | – 18,41 | | 22,80 | | – 12,00 | 20,83 | 19,83 | | 16,32 | - | | 298 – 870 |
| S (моноклинная) | | 0,30 | | 32,55 | | 0,19 | 23,64 | 14,90 | | 29,08 | - | | 368 – 302 |
| S (ромбическая) | | 0 | | 31,88 | | 0 | 22,60 | 14,98 | | 26,11 | - | | 273 – 368 |
| Si (кр.) | | 0 | | 18,72 | | 0 | 19,80 | 24,02 | | 2,58 | – 4,23 | | 298 – 1085 |
| Sn (белый) | | 0 | | 51,40 | | 0 | 26,36 | 18,49 | | 26,36 | - | | 298 – 505 |
| **Неорганические соединения** | | | | | | | | | | | | | |
| AlCl3 (кр.) | – 697,40 | | 167,00 | | – 628,58 | | 89,10 | | 55,44 | 117,15 | | - | 273 – 453 |
| AlF3-α | – 1488,00 | | 66,48 | | – 1431,15 | | 75,10 | | 72,26 | 45,86 | | – 9,62 | 298 – 727 |
| Al2O3 (корунд) | – 1075,00 | | 50,94 | | – 1582,27 | | 79,00 | | 114,56 | 12,89 | | – 34,31 | 298 – 1800 |
| Al2(SO4)3 (кр.) | – 3434,00 | | 239,20 | | –3100,87 | | 259,30 | | 366,30 | 62,60 | | –111,60 | 298 – 1100 |
| AsCl3 (ж.) | – 305,01 | | 216,31 | | – 259,16 | | 133,47 | | - | - | | - | - |
| AsCl3 (г.) | – 299,20 | | 327,20 | | – 258,04 | | 75,70 | | 82,10 | 1,00 | | – 5,94 | 298 – 2000 |
| As2O3 (кр.) | – 656,80 | | 107,10 | | – 577,03 | | 95,65 | | 35,02 | 203,30 | | - | 298 – 582 |
| As2O5 (кр.) | – 918,00 | | 105,40 | | – 576,16 | | 117,50 | | - | - | | - | 298 – 548 |
| BaCl2 (кр.) | – 859,80 | | 125,50 | | – 811,71 | | 75,30 | | 71,13 | 13,97 | | - | 298 – 1195 |
| Ba(NO3)2 (кр.) | – 991,60 | | 213,70 | | – 797,23 | | 150,90 | | 125,70 | 149,40 | | – 16,78 | 298 – 868 |
| BaO (кр.) | – 556,60 | | 70,30 | | – 525,84 | | 47,23 | | 53,30 | 4,35 | | – 8,30 | 298 – 1270 |

209

*Продолжение прил. 2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Ba(OH)2 (кр.) | – 946,10 | 103,80 | – 855,42 | 97,90 | 70,70 | 91,60 | - | 298 – 681 |
| CO (г.) | – 110,50 | 197,40 | – 137,15 | 29,15 | 28,41 | 4,10 | – 0,46 | 298 – 2500 |
| CO2 (г.) | – 393,51 | 213,60 | – 394,37 | 37,13 | 44,14 | 9,04 | – 8,53 | 298 – 2500 |
| CaC2-α | – 62,70 | 70,30 | – 64,85 | 62,34 | 68,62 | 11,88 | – 8,66 | 298 – 720 |
| CaCO3 (кальцит) | – 1206,00 | 92,90 | –1128,35 | 81,85 | 104,50 | 21,92 | – 25,94 | 298 – 1200 |
| CaO (кр.) | – 635,10 | 39,70 | – 603,46 | 42,80 | 49,63 | 4,52 | – 6,95 | 298 – 1800 |
| Ca(OH)2 (кр.) | – 986,20 | 83,40 | – 897,52 | 87,50 | 105,20 | 12,00 | –19,00 | 298 – 600 |
| CaSO4(ангидрит) | – 1424,00 | 106,70 | –1323,90 | 99,66 | 70,21 | 98,74 | - | 298 – 1400  210 |
| CuO (кр.) | – 165,30 | 42,64 | –134,26 | 44,78 | 38,79 | 20,08 | - | 298 – 1359 |
| CuSO4 (кр.) | – 771,10 | 113,30 | – 661,79 | 100,00 | 78,53 | 71,96 | - | 298 – 900 |
| CaO.Al2O3 | 2324,61 | 114,39 | – 2205,20 | - | 150,88 | 42,82 | – 33,35 | - |
| CaO.Fe2O3 | 1533,12 | 145,39 | –1425,44 | - | 165,17 | 20,07 | –12,82 | 298 – 1510 |
| CaO.SiO2 | 1922,46 | 136,60 | –1810,90 | - | 158,53 | 28,54 | – 21,59 | 298 – 1500 |
| 2CaO.SiO2 | 2311,79 | 127,80 | – 2196,36 | - | 151,89 | 37,00 | – 30,36 | 298 – 1200 |
| 3CaO.SiO2 | 2972,60 | 168,86 | – 2788,32 | - | 208,87 | 36,12 | – 42,53 | 298 – 1800 |
| HCl (г.) | – 92,30 | 186,70 | – 95,30 | 29,16 | 26,53 | 4,60 | – 1,09 | 298 – 2000 |
| H2O (кр.) | – 291,85 | (39,33) | - | - | - 0,20 | 140,16 | - | 100 – 273 |
| H2O (ж.) | – 285,84 | 69,96 | – 237,23 | 75,31 | - | - | - | 273 – 380 |

*Продолжение прил. 2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| H2O (г.) | – 241,81 | 188,74 | –- 228,61 | 33,56 | 30,00 | 10,71 | 0,33 | 298 – 2500 |
| K2CO3 (кр.) | –150,18 | 155,52 | – 1064,87 | 114,44 | 80,29 | 109,04 | - | 630 – 1171 |
| MgCO3 (кр.) | – 1096,21 | 65,69 | – 1012,15 | 75,52 | 77,91 | 57,74 | –17,41 | 298 – 750 |
| MgO (кр.) | – 601,24 | 26,94 | – 569,27 | 37,41 | 42,59 | 7,28 | – 6,19 | 298 – 3000 |
| MgO.SiO2 | – 1551,35 | 67,88 | – 1464,32 | - | 24,55 | 4,74 | – 6,23 | 198 – 1600 |
| Na2CO3-α | – 1129,00 | 136,00 | – 1048,20 | 110,00 | 70,63 | 135,60 | - | 298 – 723 |
| Na2CO3.10H2O (кр.) | – 4077,00 | 2172,00 | – 3906,00 | 536,00 | - | - | - | 298  211 |
| Na2O (кр.) | – 430,60 | 71,10 | – 379,26 | 72,43 | 65,69 | 22,59 | - | 298 – 1000 |
| Na2SO3 (кр.) | – 1090,00 | 146,00 | – 1001,21 | 120,10 | - | - | - | 298 – 1000 |
| Na2SO4-α | – 1384,00 | 149,40 | – 1269,50 | 130,80 | 65,00 | 220,90 | - | 298 – 518 |
| Na2SO4.10H2O (кр.) | – 4324,75 | 591,87 | – 3644,09 | 547,46 | - | - | - | - |
| Na2S2O3 (кр.) | – 1117,00 | - | (– 1043) | 146,00 | - | - | - | 298 |
| Na2SiO3 (кр.) | – 1518,00 | 113,80 | –1467,50 | 111,80 | 130,30 | 40,17 | – 27,02 | 298 – 1362 |
| Na2SiO3(стекл.) | – 1541,64 | - | - | 179,20 | 179,20 | - | - | 298 – 2000 |
| Na2Si2O5-α | – 2398,00 | 164,80 | – 2324,39 | 156,60 | 85,69 | 70,54 | – 44,64 | 298 – 951 |
| Na2Si2O5(стекл.) | – 2443,04 | - | - | - | - | - | - | - |
| Na4SiO4 (кр.) | – 2106,64 | 195,81 | – 1976,07 | 184,72 | 162,59 | 74,22 | - | 298 – 1393 |

## 

*Продолжение прил. 2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| SO2 (г.) | – 296,90 | 248,10 | – 300,21 | 39,87 | 42,55 | 12,55 | – 5,65 | 298 –1800 |
| SO3 (г.) | – 395,20 | 256,23 | – 371,17 | 50,63 | 57,32 | 26,86 | – 13,05 | 298 –1300 |
| SiO2 (кварц-α) | – 859,30 | 42,09 | – 856,67 | 44,48 | 46,94 | 34,31 | – 11,30 | 298 – 846 |
| SiO2 (кварц-β) | Δ*H*α→β =0,63  846 | - | - | - | 60,29 | 8,12 | - | 846 – 2000 |
| SiO2 (тридимит-α) | – 856,90 | 43,93 | – 855,29 | 44,68 | 13,68 | 103,80 | - | 298 – 390 |
| SiO2 (тридимит-β) | Δ*H*α→β = 0,29  390 | - | - | - | 57,07 | 11,05 | - | 390 – 2000  212 |
| SiO2 (кристобалит-α) | – 857,70 | 43,26 | – 855,46 | 44,18 | 17,91 | 88,12 | - | 298 – 515 |
| SiO2 (стекл.) | – 903,49 | 46,86 | – 850,71 | 44,35 | 56,02 | 15,41 | – 14,44 | 298 – 2000 |
| **Органические соединения** | | | | | | | | |
|  | | | | | a | b . 103 | c .106 |  |
| CH4 (г.) метан | – 74,85 | 186,19 | –- 50,85 | 35,79 | 17,45 | 60,46 | 1,12 | 298 – 1500 |
| C2H4 (г.) этилен | 52,30 | 219,45 | 68,14 | 43,56 | 4,20 | 154,59 | – 81,09 | 298 – 1500 |
| C2H6 (г.) этан | – 84,67 | 229,49 | – 32,93 | 52,64 | 4,50 | 182,26 | – 74,85 | 298 – 1500 |

*Продолжение прил. 2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| C6H6 (ж.)  бензол | 49,03 | 173,26 | 124,38 | 135,14 | 59,50 | 255,01 | - | 281 – 353 |
| C6H6 (г.)  бензол | 82,92 | 269,20 | 129,68 | 81,67 | – 33,90 | 471,87 | – 298,34 | 298 – 1000 |
| C10H8 (кр.)  нафталин | 75,44 | 166,90 | 201,08 | 165,27 | - | - | - | 298 |
| C10H8 (ж.)  нафталин | (97) | 251,63 | (195) | - | (180) | - | - | 352 – 490 |
| C10H8 (г.)  нафталин | 150,96 | 335,64 | 223,66 | 132,55 | – 26,48 | 609,48 | – 255,01 | 298 – 1000  213 |
| CH2O2 (ж.)  муравьиная кислота | – 422,76 | 128,95 | – 361,74 | 99,04 | - | - | - | 298 |
| CH2O2 (г.)  муравьиная кислота | – 376,80 | 251,77 | – 351,51 | 48,80 | 19,40 | 112,80 | – 47,50 | 298 – 1000 |
| CH4O (ж.)  метанол | – 238,57 | 126,78 | – 166,27 | 81,60 | - | - | - | 298 |
| CH4O(г.)  метанол | – 201,00 | 239,76 | – 162,38 | 43,13 | 15,28 | 105,20 | – 31,04 | 298 – 1000 |

*Окончание прил. 2*

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| C2H4O2 (ж.)  уксусная кислота | – 484,09 | 159,83 | – 389,36 | 123,43 | - | - | - | - |
| C2H4O2 (г.)  уксусная кислота | – 437,84 | 282,50 | – 376,68 | 66,50 | 5,56 | 243,50 | –151,90 | 298 – 1000 |
| C2H6O (ж.)  этанол | – 276,98 | 160,67 | – 174,15 | 111,96 | - | - | - | 298 |
| C2H6O (г.)  этанол | – 234,80 | 281,38 | – 167,96 | 65,75 | 10,99 | 204,70 | –74,20 | 298 – 1000  214 |
| C3H6O (ж.)  ацетон | – 247,70 | 200,41 | – 155,42 | 125,00 | - | - | - | 298 |
| C3H6O (г.)  ацетон | – 217,57 | 294,93 | – 153,05 | 74,90 | 22,47 | 201,80 | – 63,50 | 298 – 1500 |
| C4H10O (ж.)  бутанол | – 325,56 | 225,73 | – 160,88 | 183,26 | - | - | - | 298 |
| C4H10O (г.)  бутанол | – 274,43 | 363,17 | – 150,73 | 110,00 | 14,68 | 358,10 | –129,00 | 298 – 1000 |
| CCl4 (ж.)  тетрахлорметан | – 132,84 | 216,19 | – 62,66 | 131,70 | - | - | - | 298 |
| CCl4 (г.)  тетрахлорметан | – 106,70 | 309,70 | – 58,23 | 83,76 | 97,65 | 9,62 | –15,06 | 298 – 1000 |

**Библиографический список**

1. *Базаров И.П.* Термодинамика / И.П.Базаров. – М.: Высш.

шк., 1991. – 346 с.

2. *Бибик Е.Е.* Реология дисперсных систем / Е.Е. Бибик. – Л.: Изд-во

Ленингр. ун-та, 1981. – 172 с.

3. *Гельфман М.И.* Коллоидная химия. / М.И. Гельфман, О.В. Ковале-

вич, В.П. Юстратов. – З-е изд., стер. – СПб.:Лань, 2005. – 332 с.

4. *Голиков Г.А.* Руководство по физической химии: Учеб. Пособие

/ Г.А.Голиков. – М.: Высш. шк., 1988. – 320 с.

5. *Горшков В.С.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких

соединений: Учеб. для вузов / В. С. Горшков, В. Г. Савельев,

Н.Ф. Федоров. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.

6. *Даниэльс Ф.* Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Ольберти. – М. :

Мир, 1978. – 648 с.

7. *Кругляков П.М.* Физическая и коллоидная химия: Учеб. пособие

/М.П. Кругляков,, Т.Н. Хаскова. – М.: Высш. шк., 2005. – 319 с.

8. Практикум по коллоидной химии : Учеб. пособие / Под ред.

Лаврова И.С. – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.

9. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред.

O.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.

10. *Стромберг А. Г.* Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов

/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1999. – 527с.

11. *Тихомиров В.К.*  Пены. Теория и практика их получения и разруше-

ния / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1983. – 264 с.

12. Физико-химические методы анализа: Учеб. пособие для вузов / Под

ред. Алесковского В.Б. – М.: Химия, 1988. – 376 с.

13. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под

ред. Щукина Е.Д., Перцова Н.В. и др. – М.: МГУ, 1985. – 266 с.

14. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и

дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.

15. *Чистяков Б.Е.* Поверхностно-активные вещества в народном хозяй-

стве / Б.Е.Чистяков. – М.: Химия, 1989. – 248 с.

16. *Шелудко А* Коллоидная химия / А.Шелудко. – М.: Мир, 1984. –

320 с.

17. *Щукин Е.Д.* Коллоидная химия: Учеб. для университетов и хим.-тех-

нолог. вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высш.

шк. , 2004. – 445 с.

Учебное издание

**Слюсарь Анатолий Алексеевич**

**Слюсарь Оксана Анатольевна**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие для студентов заочной формы обучения

с применением дистанционных технологий направления

270800– Строительство

Подписано в печать .Формат 60х84/16. Усл.печ.л.12,7. Уч.-изд. л.13,6.

Тираж 200 экз. Заказ Цена

Отпечатано в Белгородском государственном технологическом университете

им. В.Г.Шухова

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46