

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Кузбасский государственный технический университет  
имени Т.Ф. Горбачева»

Н.П. Лесникова, Н.М. Ким, Л.Г. Сивакова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ  
ОТХОДОВ

ПРАКТИКУМ

Рекомендовано учебно-методической комиссией направления 280700.62  
«Техносферная безопасность» в качестве электронного издания  
для использования в учебном процессе

Кемерово 2015

## Рецензенты

Шевченко Л.А. – председатель учебно-методической комиссии направления 280700.62 «Техносферная безопасность»

**Лесникова, Наталья Петровна. Физико-химические основы переработки жидких отходов:** практикум [Электронный ресурс] для студентов направления «Техносферная безопасность» основных образовательных программ «Инженерная защита окружающей среды», «Безопасность технологических процессов и производств» очной формы обучения /Н. П. Лесникова, Н.М.Ким, Л.Г. Сивакова.– Электрон.дан. Кемерово: КузГТУ, 2015. – Систем. требования : Pentium IV ; ОЗУ 8 Мб ; WindowsXP ; мышь. – Загл. с экрана.

В практикуме представлены лабораторные работы по изучению основных свойств жидких систем. Каждая работа включает в себя теоретические положения свойств жидких систем, происходящие в них изменения под воздействием различных факторов.

© КузГТУ, 2015

© Лесникова Н.П., Ким Н.М.,  
Сивакова Л.Г., 2015

## *Оглавление*

1. <a href="#"><u>Коллигативные свойства растворов</u></a> .....	3
2. <a href="#"><u>Изучение взаимной растворимости в трехкомпонентных системах</u></a> .....	28
3. <a href="#"><u>Экстракция. Определение коэффициента распределения вещества в двух несмешивающихся жидкостях</u></a> .....	38
4. <a href="#"><u>Равновесие жидкость – пар в двойных системах</u></a> .....	45
5. <a href="#"><u>Ионообменная хроматография</u></a> .....	59
6. <a href="#"><u>Коагуляция золь электролита</u></a> .....	69
7. <a href="#"><u>Адсорбция на поверхности раздела «жидкость-пар»</u></a> .....	75
8. <a href="#"><u>Список литературы</u></a> .....	84

# 1. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

## 1.1. Общая характеристика растворов

*Растворами* называются однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух или большего числа компонентов, состав которых может в известных пределах непрерывно изменяться. От химических соединений растворы отличаются непостоянством состава и отсутствием кратных отношений.

По агрегатному состоянию различают растворы жидкие, газообразные и твердые. *Жидкие* – смесь двух жидких компонентов; растворы кристаллов в жидкости, газов в жидкости; расплав двух твердых компонентов. *Газообразные* – смесь двух газов; растворы твердых веществ или жидкостей в газах. *Твердые* – однородные кристаллические или аморфные фазы переменного состава или газы в кристаллах. В данном разделе рассматриваются свойства жидких растворов неэлектролитов.

Основным вопросом термодинамической теории растворов является установление зависимости равновесных свойств растворов от состава и свойств его компонентов. Эта теория в своей общей форме не зависит от молекулярной структуры растворов и от природы молекулярных взаимодействий между компонентами растворов, но учитывает влияние энергетических и энтропийных величин. Для систем с полярными компонентами важным является учет ориентационных эффектов.

За основное свойство раствора принимается *концентрация*, для определения которой применяют различные единицы, пропорциональные друг другу и между которыми существуют определенные связи. В настоящее время наиболее часто употребляемыми концентрациями являются: *моляльность* – число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя ( $m$ ) и *молярность* – число молей растворенного вещества в 1000 г раствора ( $C$ ).

Принято, *идеальными* (совершенными) растворами называть растворы, полученные из веществ с одинаковыми или почти одинаковыми размерами молекул и энергиями междучастичного взаимодействия (оптические изомеры; вещества отличающиеся изотопным составом; близкие члены гомологического ряда). При смешении таких

веществ условия существования молекул практически не меняются, т.к. у них близкие энергии связи  $\varepsilon_{1-1} \approx \varepsilon_{2-2} \approx \varepsilon_{1-2}$ ;

отсутствует тепловой эффект при смешении, т.е.  $\Delta H = 0$ ;  $\Delta V = 0$  и  $\Delta S = \Delta S_{ид,газ} = -R \sum x_i \ln x_i$ . Близкие энергии взаимодействия всех молекул в растворе способствуют равномерному распределению их в пространстве и поэтому, энтропия смешения практически не отличается от энтропии смешения идеального газа. При образовании таких растворов объем раствора практически не меняется, т.к. объемы молекул всех компонентов примерно равны и, соответственно, отсутствует изменение энтальпии.

**Предельно разбавленные растворы** – растворы, в которых концентрация растворенного вещества очень мала; растворитель подчиняется свойствам идеальных растворов, а растворенное вещество не подчиняется. Для описания свойств растворителя можно использовать все уравнения идеальных растворов.

**Реальные растворы** – все растворы, которые не подчиняются термодинамическим закономерностям идеальных и предельно разбавленных растворов. Равновесные свойства реальных растворов определяются при помощи эмпирического метода активностей. Среди реальных растворов выделяют *регулярные растворы* – это растворы, у которых при смешении компонентов, взятых в одинаковом агрегатном состоянии изменение энтальпии и объема не равны нулю, а изменение энтропии такое же, как при смешении идеальных газов: ( $\Delta V \neq 0$ ,  $\Delta H \neq 0$ ,  $\Delta S = \Delta S_{ид.газ}$ ,  $\varepsilon_{1-1} \neq \varepsilon_{1-2} \neq \varepsilon_{2-2}$ ). Такими свойствами обладают неполярные неассоциированные жидкости, к которым относятся растворы из  $C_6H_6$  и  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_6$  и  $CCl_4$  и т.д.

**Атермальные растворы** – это реальные растворы, при образовании которых  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V \neq 0$ ,  $\Delta S \neq \Delta S_{ид.газ}$ . Это характерно для растворов близких по своим энергетическим свойствам, но состоящих из компонентов, имеющих значительное различие в размерах молекул и, соответственно, в молярных объемах (молекулы высокомолекулярных веществ в обычных низкомолекулярных молекулах растворителей).

## 1.2. Термодинамика образования растворов.

### Парциальные молярные величины (ПМВ)

Образование раствора из компонентов – процесс самопроизвольный, в котором, как в любом самопроизвольном процессе, проте-

кающем под влиянием двух внешних факторов (Р и Т)  $\Delta G < 0$ . Следовательно, термодинамическим условием образования раствора является убыль энергии Гиббса. Такой процесс будет протекать самопроизвольно до тех пор, пока в системе не установится равновесие:  $(t, ж, г) \leftrightarrow \text{растворяемый компонент (раствор)}$ . При равновесии  $\Delta G = 0$ . Исключения составляют термодинамически неустойчивые пересыщенные растворы. С точки зрения термодинамики, раствор называется насыщенным, когда химический потенциал чистого растворимого вещества (твердого, жидкого, газообразного) равен химическому потенциалу этого вещества в растворе.

С изменением состава раствора  $\Delta G$  изменяется, но во всех случаях  $\Delta G < 0$ . Уменьшение энергии Гиббса в процессе образования раствора может быть обусловлено изменением энтальпии и энтропии, но не менее важной является зависимость свойств растворов от состава и свойств его компонентов. Для количественного описания этих зависимостей используют парциальные молярные величины.

**Парциальной молярной величиной (ПМВ)** может быть любое свойство раствора, которое "определяет вклад" данного компонента в экстенсивное свойство раствора и выражает общее изменение свойств системы. ПМВ могут быть положительными и отрицательными. *ПМВ – это изменение данного экстенсивного свойства раствора при добавлении одного моля  $i$ -го компонента к большому количеству раствора при постоянном давлении и температуре.* Большое количество раствора необходимо для того, чтобы добавление 1 моля  $i$ -го компонента практически не изменяло состава раствора.

Для 1 моля чистого вещества ПМВ ( $\bar{X}_i$ ) равно свойству чистого

$$\text{компонента } \bar{X}_i = \frac{X_i^0}{1 \text{ моль}} \cong X_i^0.$$

Для двухкомпонентной системы – раствора, состоящего из растворителя и растворенного вещества, его экстенсивное свойство  $X_{\text{общ}}$  зависит от числа молей растворителя  $n_1$  и числа молей растворенного вещества  $n_2$ , давления и температуры, т.е.  $X_{\text{общ}} = f(P, T, n_1, n_2)$ . При постоянном давлении и температуре

$$dX_{общ} = \left( \frac{\partial X_{общ}}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial X_{общ}}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} dn_2,$$

$$\text{если } \bar{X}_i = \left( \frac{\partial X_{общ}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}, \text{ то} \quad (1.1)$$

$$dX_{общ} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2,$$

где  $\bar{X}_i$  – ПМВ или любое свойство  $i$ -го компонента в растворе.

Так как оба компонента добавляются к раствору небольшими порциями и в таком соотношении, что состав раствора не меняется, то после интегрирования уравнения (1.1) получим

$$X_{общ} = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2, \quad const \int = 0, \quad \text{если } n_1 = 0, n_2 = 0. \quad (1.2)$$

Дифференцирование уравнения (1.2) по всем переменным и сравнение его с уравнением (1.1) приводит к выражению

$$dX_{общ} = (\bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2) + (n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2), \quad (1.3)$$

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 = 0.$$

Разделим в уравнении (1.2) все величины на сумму  $(n_1 + n_2)$

$$\frac{X_{общ}}{(n_1 + n_2)} = \bar{X}_1 \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2} + \bar{X}_2 \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad \text{если } \frac{X_{общ}}{(n_1 + n_2)} = X, \quad \frac{n_i}{n_1 + n_2} = x_i$$

то полученное выражение можно представить в виде:

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2, \quad (1.4)$$

где  $X$  – свойство 1 моля раствора;  $x_i$  – молярная доля компонента.

Уравнение (1.4) после деления на сумму  $(n_1 + n_2)$  принимает вид

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} d\bar{X}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} d\bar{X}_2 = 0, \quad \text{или } x_1 d\bar{X}_1 + x_2 d\bar{X}_2 = 0. \quad (1.5)$$

Полученные уравнения (1.4) и (1.5) являются соотношениями Гиббса – Дюгема.

Из уравнения (1.5) можно определить ПМВ одного компонента, зная ПМВ другого:

$$d\bar{X}_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1, \quad \bar{X}'_2 = X'_2 - \int_{x'_1}^{\bar{x}'_2} \frac{x_1}{x_2} d\bar{X}_1. \quad (1.6)$$

Парциальной мольной величиной может быть любое свойство раствора. Термодинамическим свойствам раствора  $G_{общ}$ ,  $H_{общ}$ ,  $S_{общ}$ ,  $V_{общ}$  и т.д. соответствуют ПМВ  $i$ -го компонента:  $\bar{G}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{V}_i$  –

парциальные мольные энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, объем. Среди парциальных мольных величин наибольшее значение имеет парциальная мольная энергия Гиббса  $\bar{G}_i$ , которая тождественна химическому потенциалу:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad \bar{X}_i = \left( \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad \mu_i = \left( \frac{\partial G_{\text{общ}}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \cong \bar{G}_i. \quad (1.7)$$

В этом случае уравнение Гиббса – Дюгема принимает вид:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0. \quad (1.8)$$

Практическое значение ПМВ состоит в том, что между ними сохраняются по форме те же термодинамические соотношения, что и между обычными термодинамическими величинами. Так, если от энергии Гиббса в уравнении  $G = H - TS$  взять производную по числу молей  $n_i$  при постоянстве  $P$ ,  $T$  и  $n_j$ , то получим

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}, \quad \mu_i = \bar{H}_i - T \cdot \bar{S}_i. \quad (1.9)$$

При помощи ПМВ можно применить к растворам весь математический аппарат химической термодинамики для чистого вещества. Это дает возможность выразить через термодинамические уравнения любые равновесные свойства растворов, к которым относятся давление пара компонентов над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора, растворимость веществ, осмотическое давление, распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями.

При образовании растворов необходимо учитывать изменение свойств раствора от изменения свойств компонентов. Свойство одного моля раствора называется аддитивным ( $X_{\text{ад}}$ ), если оно складывается из свойств компонентов  $X_1^0$  и  $X_2^0$  пропорционально их содержанию в растворе, т.е.

$$X_{\text{ад}} = x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0, \quad (1.10)$$

где  $X_1^0, X_2^0$  – свойство одного моля растворителя и одного моля растворенного вещества. Замена  $x_1 = (1 - x_2)$  приводит к выражению

$$X_{\text{ад}} = (1 - x_2) X_1^0 + x_2 X_2^0 = X_1^0 + x_2 (X_2^0 - X_1^0) \quad (1.11)$$

Из данного уравнения следует, что зависимость  $X_{\text{ад}}$  от  $x_2$  является линейной, т.к. коэффициенты  $X_1^0$  и  $(X_2^0 - X_1^0)$  – величины постоянные. Сравним уравнение (1.11) с уравнением (1.4), в котором

$$X = x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 = (1 - x_2) \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2 = \bar{X}_1 + x_2 (\bar{X}_2 - \bar{X}_1) \quad (1.12)$$

зависимость  $X$  от  $x_2$  – является нелинейной, т.к. величины  $\bar{X}_1, (\bar{X}_2 - \bar{X}_1)$  меняются от состава раствора. Разница между двумя этими уравне-



ниями показывает, что *при образовании раствора имеет место отклонение свойства раствора от аддитивности и это отклонение называется изменением свойства раствора.*

$$\Delta X = X - X_{ad} = (x_1 \bar{X}_1 + x_2 \bar{X}_2) - (x_1 X_1^0 + x_2 X_2^0) = x_1 \Delta \bar{X}_1 + x_2 \Delta \bar{X}_2, \quad (1.13)$$

где  $\Delta X, \Delta \bar{X}_1, \Delta \bar{X}_2$  – изменение свойства раствора, изменение парциального молярного свойства растворителя, изменение парциального молярного свойства растворенного вещества. Например, изменение химического потенциала пара при образовании раствора имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln P_i^0, \quad \mu_{i(\text{смесь})} = \mu_i^0 + RT \ln P_i,$$

$$\Delta \mu_i = (\mu_i^0 - \mu_i^*) RT \cdot (\ln P_i - \ln P_i^0) = \Delta \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0},$$

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln \frac{P_i}{P_i^0}.$$

Определить ПМВ можно графически, *методом отрезков*, на графике в координатах  $X$  от  $x_i$ . Парциальные молярные величины можно также определить по зависимости свойства раствора  $X$  от числа молей  $i$ -го компонента на графике в координатах  $X$  от  $n_i$ . Угловой коэффициент касательной к кривой равен ПМВ  $\bar{X}_i$ .

### 1.3. Изменение термодинамических величин при образовании растворов.

#### Термодинамические свойства идеальных жидких растворов

Рассмотрим изменение энергии Гиббса при образовании моля бинарного раствора. *Под молем раствора понимается такое количество раствора, в котором число молей каждого компонента равно его молярной доле.* Тогда, учитывая свойства ПМВ, изменение энергии Гиббса определяется разницей между молярной энергией Гиббса в растворе  $G$  и ее значением до смешения  $G_{ad}$ :

$$G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2, \quad G_{ad} = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0, \quad (1.14)$$

$$\Delta G = G - G_{ad} = x_1 (\bar{G}_1 - G_1^0) + x_2 (\bar{G}_2 - G_2^0) = x_1 \Delta \bar{G}_1 + x_2 \Delta \bar{G}_2.$$

Так как образование раствора процесс самопроизвольный, то  $\Delta G < 0$ . С изменением состава раствора  $\Delta G$  изменяется, но всегда  $\Delta G < 0$ , хотя уменьшение энергии Гиббса в процессе образования раствора может быть обусловлено и энтальпийным, и энтропийным вкладом.

Известно, что химический потенциал компонента смеси идеальных газов выражается соотношением  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ . Для идеального

раствора зависимость химического потенциала компонентов от состава должна иметь аналогичный вид  $\mu_{i(uo)} = \mu_{i^0, x} + RT \ln x_i$ . Учитывая, что

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \text{ а также } G_i = \sum \mu_i n_i \text{ после соответствующих преобразований}$$

для раствора, образованного из  $n_1$  молей растворителя и  $n_2$  молей растворенного вещества, уравнение (1.17) принимает вид:

$$\Delta G = (n_1 \mu_1^0 + n_1 RT \ln x_1 + n_2 \mu_2^0 + RT \ln x_2) - (n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0) = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2, \quad (1.15)$$

$$\Delta G_{(1 \text{ моль смеси})} = \frac{\Delta G}{n_1 + n_2} = x_1 RT \ln x_1 + x_2 RT \ln x_2.$$

Величина  $\Delta G_{(1 \text{ моль смеси})} = \Delta \mu$ , так как  $x_1 < 1$ ,  $x_2 < 1$ , то  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta \mu < 0$ , следовательно, *самопроизвольный процесс образования раствора сопровождается убылью энергии Гиббса или химического потенциала.*

Изменение энтальпии при образовании 1 моля бинарного раствора определяется разницей между молярной энтальпией в растворе  $H$  и молярной энтальпией до смешения  $H_{ad}$ :

$$H = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2, \quad H_{ad} = x_1 H_1^0 + x_2 H_2^0, \quad (1.16)$$

$$\Delta H = H - H_{ad} = x_1 (\bar{H}_1 - H_1^0) + x_2 (\bar{H}_2 - H_2^0) = x_1 \Delta \bar{H}_1 + x_2 \Delta \bar{H}_2,$$

где  $\Delta \bar{H}_1, \Delta \bar{H}_2$  – дифференциальные энтальпии растворения.

Так как при образовании 1 моля идеального раствора  $\Delta H = 0$ , но  $x_1$  и  $x_2$  не равны нулю, следовательно, должно соблюдаться условие что  $\Delta \bar{H}_1 = 0, \Delta \bar{H}_2 = 0$ , это возможно, если  $\bar{H}_1 = H_1^0, \bar{H}_2 = H_2^0$ . *В идеальном растворе парциальная молярная энтальпия компонента равна молярной энтальпии чистого компонента.*

Преобразуем уравнение (1.15) к виду:  $\frac{\Delta G_{см}}{T} = x_1 R \ln x_1 + x_2 R \ln x_2$ .

В правой части этого уравнения находятся величины, не зависящие от температуры, поэтому,  $\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta G_{см}}{T} \right] = 0$ . Но, в соответствии с

уравнением  $\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta G_{см}}{T} \right] = -\frac{\Delta H_{см}}{T^2}$ , при равных левых частях уравнений

равны и правые, т.е.  $\frac{\Delta H_{см}}{T^2} = 0$ , следовательно,  $\Delta H_{см} = 0$ . *Энтальпия образования 1 моля идеального раствора из компонентов равна нулю.*

Изменение энтропии при образовании раствора из  $n_1$  моль растворителя и  $n_2$  моль растворенного вещества можно найти при дифференцировании уравнения (1.15)

$$\Delta S = - \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right]_P = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2. \quad (1.17)$$

Так как  $x_1 < 1$ ,  $x_2 < 1$ , то  $\Delta S > 0$ , т.е. *образование идеального раствора сопровождается возрастанием энтропии.*

Изменение энтропии при образовании раствора можно также представить уравнением

$$\Delta S = S_{p-pa} - S_{ucx}, \quad S_{p-pa} = \Delta S + S_{ucx}, \quad S_{ucx} = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0,$$

где  $S_1^0, S_2^0$  – энтропии чистых компонентов. После соответствующих подстановок из (1.17) и небольших преобразований получаем

$$S_{p-pa} = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2 + n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0. \quad (1.18)$$

Парциальная молярная энтропия компонента определяется формулой  $\bar{S}_i = \left[ \frac{\partial S_{p-pa}}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j}$ , следовательно, после дифференцирования уравнения (1.18), получаем  $\bar{S}_i = S_i^0 - R \ln x_i$ . Так как,  $x_i < 1$ , то парциальная молярная энтропия компонента при образовании идеального раствора возрастает.

При образовании идеального раствора изменение энтальпии, согласно (1.16) равно нулю. Температурным коэффициентом изменения энтальпии в процессе является изменение теплоемкости  $\Delta C_p$ . Тогда, при образовании идеального раствора  $\Delta C_p = \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0$ .

При постоянной температуре правая часть уравнения (1.15) не зависит от давления, т.е.  $\left[ \frac{\partial \Delta G_{cm}}{\partial P} \right]_T = 0$ . Сопоставим это соотношение с уравнением  $\left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V$ . Тогда получим, что  $\Delta V_{cm} = 0$ , т.е. *образование идеального раствора происходит без изменения объема.* Подстановка этого значения в уравнение  $\Delta U_{cm} = \Delta H_{cm} - P \Delta V_{cm} = 0$  показывает, что *образование идеального раствора происходит без изменения внутренней энергии.*

Таким образом, термодинамические характеристики образования идеального раствора имеют значения: энергия Гиббса уменьшается, энтропия возрастает, а энтальпия, теплоемкость, внутренняя энергия и объем не меняются. Только при одновременном выполнении всех этих условий раствор является идеальным. Несмотря на сравнительно небольшое количество реально существующих систем, которые можно отнести к идеальным растворам, эти представления позволили дать простую теоретическую модель образования раствора, опираясь на которую можно интерпретировать свойства реальных систем.

## 1.4. Закон Рауля

Любой раствор находится в равновесии с паром над раствором. Условие равновесия  $i$ -го компонента в растворе и паре выражается равенством химических потенциалов, так как при равновесии химический потенциал вещества одинаков во всех сосуществующих фазах:

$$\mu_{i(\text{ж})} = \mu_{i(n)}, \quad d\mu_{i(\text{ж})} = d\mu_{i(n)}. \quad (1.19)$$

Если пар подчиняется законам идеальных газов, а жидкость – законам идеального раствора, то значениям химических потенциалов соответствуют выражения

$$\begin{aligned} \mu_{i(n)} &= \mu_i^0 + RT \ln P_i, & d\mu_{i(n)} &= RT d \ln P_i, \\ \mu_{i(\text{ж})} &= \mu_i^0 + RT \ln x_i, & d\mu_{i(\text{ж})} &= RT d \ln x_i. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Подстановка в уравнение (1.19) значений производных, позволяет для равновесного состояния системы записать

$$RT d \ln P_i = RT d \ln x_i, \quad \text{или} \quad d \ln P_i = d \ln x_i. \quad (1.21)$$

Интегрирование последнего уравнения в пределах от  $P_i^0$  до  $P_i$  и от  $x_i = 1$  до  $x_i$  соответствует выражению

$$\int_{P_i^0}^{P_i} d \ln P_i = \int_{x_i=1}^{x_i} d \ln x_i, \quad \ln \frac{P_i}{P_i^0} = \ln x_i, \quad \frac{P_i}{P_i^0} = x_i. \quad (1.22)$$

Последнее соотношение можно представить в виде  $P_i = P_i^0 \cdot x_i$ , что означает: *равновесное парциальное давление пара компонента в растворе  $P_i$  пропорционально молярной доле этого компонента* (закон Рауля). В полученном уравнении  $P_i^0$  равно давлению пара вещества над чистым растворителем.

Уравнение (1.22) можно записать и в другом виде. Для бинарного раствора  $x_1 = 1 - x_2$ , тогда

$$\begin{aligned} P_1 &= P_1^0 \cdot x_1 = P_1^0 \cdot (1 - x_2) = P_1^0 - P_1^0 \cdot x_2, \\ \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} &= \frac{\Delta P_1}{P_1^0} = x_2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

*Относительное понижение давления пара растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества.*

Если идеальный раствор состоит из двух летучих компонентов, а пар обладает свойствами идеального газа, то закон Рауля будет справедлив как для растворителя, так и для растворенного вещества:  $P_1 = P_1^0 x_1$ ,  $P_2 = P_2^0 x_2$ . Общее давление пара над идеальным раствором равно сумме парциальных давлений пара отдельных компонентов:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1) = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \cdot x_1. \quad (1.24)$$

Из полученных уравнений следует, что парциальные давления пара растворителя и растворенного вещества а также общее давление пара над идеальным раствором линейно зависят от состава раствора.

С ростом давления пара и с увеличением концентрации раствора наблюдаются отклонения от уравнения 1.22. При больших давлениях пара отклонения от закона Рауля вызываются неидеальностью свойств самого пара, неподчинением пара законам идеальных газов и не зависят от природы и концентрации раствора. Эти отклонения учитываются при замене давления пара в уравнениях закона Рауля фугитивностью (летучестью), тогда обобщенный закон Рауля имеет вид:

$$f_1 = f_1^0 x_1, \quad \frac{(f_1^0 - f_1)}{f_1} = x_2. \quad (1.25)$$

Возможны два вида отклонения от идеальности. *Положительные отклонения* наблюдаются при условии, что однородные молекулы взаимодействуют сильнее, чем разнородные, т.е.  $\varepsilon_{1-1} + \varepsilon_{2-2} > \varepsilon_{1-2}$ . Смешение таких жидкостей сопровождается поглощением тепла увеличением объема, что связано с ослаблением общего межмолекулярного взаимодействия; разрыв водородных связей между однородными молекулами, разрушение ассоциатов из однотипных молекул и т.д. В результате облегчается переход молекул из жидкого состояния в парообразное и наблюдается увеличение давления пара над раствором.

*Отрицательные отклонения* от идеальности характерны для растворов, компоненты которых взаимодействуют друг с другом сильнее, чем однородные молекулы, т.е.  $\varepsilon_{1-1} + \varepsilon_{2-2} < \varepsilon_{1-2}$ . При образовании таких растворов общее межмолекулярное взаимодействие усиливается; происходит сольватация, возникновение водородных связей, а иногда образование химических соединений из разнородных молекул. При этом выделяется теплота и уменьшается объем. Выход молекул в пар затруднен и давление понижается по сравнению с идеальным раствором..

Закон Рауля можно использовать для определения молярной массы нелетучего растворенного вещества, если известно давление пара растворителя над разбавленным раствором. Для этого в уравнении 1.23 вместо  $x_2$  подставим его значение выраженное через число молей растворителя  $n_1$  и число молей растворенного вещества  $n_2$ :

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1}, \quad x_2 = \frac{\Delta P_1}{P_1^0}.$$

После преобразований получаем выражение для определения молярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = M_1 \cdot \frac{g_2}{g_1} \cdot \frac{P_1^0}{\Delta P_1} = \frac{M_1 \cdot g_2}{g_1 \cdot x_2}, \quad (1.26)$$

где  $M_1$  – молярная масса растворителя;  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворенного вещества;  $P_1^0$  – давление пара над жидким растворителем;  $\Delta P_1$  – понижение давления пара растворителя.

К растворенному веществу в предельно разбавленном растворе формула Рауля не применима. Если пар – идеальный газ, а раствор нет, то для раствора произвольного состава можно записать

$$\mu_{i(\text{ж})}^0 + RT \ln x_i \gamma_i = \mu_{i(n)} + RT \ln P_{i(\text{неид})},$$

для чистой жидкости

$$\mu_{i(\text{ж})}^0 = \mu_{i(n)}^0 + RT \ln P_{i(\text{ид})}^0.$$

Вычитание второго уравнения из первого приводит к выражению

$$RT \ln x_i \gamma_i = RT \ln \frac{P_{i(\text{неид})}}{P_{i(\text{ид})}^0}, \quad x_i \gamma_i = \frac{P_{i(\text{реал})}}{P_{i(\text{ид})}}, \quad a_i = \frac{P_i}{P_i^0}, \quad (1.27)$$

где  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента.

## 1.5. Закон Генри

Как уже отмечалось, закон Рауля не применим к растворенному веществу в предельно разбавленном растворе. Но если воспользоваться соотношением Гиббса – Дюгема, то можно вывести зависимость парциального давления пара растворенного вещества над предельно разбавленным раствором от состава раствора.

Подставим в уравнение  $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$  значения производных химического потенциала

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln P_1, & d\mu_1 &= RT d \ln P_1, \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln P_2, & d\mu_2 &= RT d \ln P_2, \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$x_1 RT d \ln P_1 + x_2 RT d \ln P_2 = 0, \quad x_1 RT d \ln P_1 = -x_2 RT d \ln P_2.$$

Выразим из последнего соотношения значение  $d \ln P_2$  и подставим из закона Рауля значение  $dP_1$ :

$$d \ln P_2 = -\frac{x_1}{x_2} \cdot d \ln P_1 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} \cdot \frac{dP_1}{P_1},$$

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0 (1-x_2) = P_1^0 - P_1^0 x_2, \quad \text{dif}, \quad dP_1 = -P_1^0 dx_2, \quad (1.29)$$

$$d \ln P_2 = -\frac{(1-x_2)}{x_2} \cdot -\frac{P_1^0 dx_2}{P_1^0 (1-x_2)}, \quad d \ln P_2 = d \ln x_2.$$

Неопределенное интегрирование приводит к выражению

$$\int d \ln P_2 = \int d \ln x_2, \quad \ln P_2 = \ln x_2 + \ln \text{const}, \quad P_2 = K_2 \cdot x_2, \quad (1.30)$$

где  $K_2$  – константа Генри. *Парциальное давление растворенного вещества над предельно разбавленным раствором пропорционально молярной доле растворенного вещества в этом растворе* (закон Генри). Постоянная Генри  $K_2$  определяется экстраполяцией опытных

данных:  $K_2 = \lim \left. \frac{P_2}{x_2} \right|_{x_2 \rightarrow 0}$  и может быть больше или меньше  $P_2^0$ , в ча-

стном случае может быть равной  $P_2^0$  т.е. для идеальных растворов при любой концентрации.

*В любом предельно разбавленном растворе, растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество подчиняется закону Генри.*

## 1.6. Понижение температуры замерзания раствора

Опыт показывает, что температура замерзания раствора, а также температура кипения зависят от давления пара над ним. Растворы замерзают при более низкой температуре и кипят при более высокой температуре, чем чистые растворители. Понижение температуры замерзания раствора связано с понижением давления (упругости) пара растворителя над раствором. Температура замерзания раствора отличается от температуры замерзания чистого растворителя. Известно, что жидкость замерзает при той температуре, при которой давление пара вещества в твердом состоянии становится равным давлению пара этого же вещества в жидком состоянии. Например, при 273,16 К давление пара льда (613,3 Па) равно давлению пара воды. Лед и вода могут одновременно сосуществовать друг с другом при температуре, которая называется *температурой замерзания*. В любом водном растворе при температуре 273,16 К давление пара будет меньшим, по-

этому, лед опущенный в такой раствор, будет таять. Лишь при некоторой температуре, лежащей ниже  $0^0$  С, давление пара над раствором уменьшится настолько, что станет равным давлению льда при той же температуре. Таким образом, раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

При температуре замерзания растворитель в растворе находится в равновесии с чистым твердым растворителем. Это равновесие характеризуется равенством химического потенциала  $\mu_i$  растворителя в растворе и химического потенциала  $\mu_i^*$  чистого твердого растворителя. При этом химический потенциал растворителя в растворе при постоянном давлении – функция температуры замерзания и состава, а химический потенциал твердого растворителя – функция температуры замерзания:

$$\mu_1(x_1, T_3) = \mu_1^*(T_3). \quad (1.31)$$

Полный дифференциал от обеих частей уравнения имеет вид

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} dx_1 + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T_3} \right)_{P,x_1} dT_3 = \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_3} \right)_P dT_3. \quad (1.32)$$

По аналогии с общими термодинамическими выражениями характеристических функций, можно выразить соотношение между молярными величинами растворителя:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T_3} \right)_P = -\bar{S}_1, \quad \left( \frac{\partial \mu_1^*}{\partial T_3} \right)_P = -\bar{S}_1^*, \quad (1.33)$$

где  $\bar{S}_1, \bar{S}_1^*$  – парциальная молярная энтропия растворителя в растворе данного состава и энтропия одного моля чистого растворителя. После подстановки этих величин в уравнение (1.32) получим

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{P,T} dx_1 = (\bar{S}_1 - \bar{S}_1^*) \cdot dT_3 = \Delta \bar{S}_1, \quad (1.34)$$

где  $\Delta \bar{S}_1$  – изменение парциальной молярной энтропии растворителя при образовании раствора. Из уравнений, определяющих свойства энтропии, можно заменить

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{расм,1}}{T_3}, \quad (1.35)$$

где  $\Delta \bar{H}_{расм,1} = \bar{H}_1 - \bar{H}_{1,T}^*$  – изменение парциальной молярной энтальпии растворителя при образовании раствора из твердого растворителя



или дифференциальная теплота растворения твердого растворителя в раствор данного состава при температуре замерзания. После подстановки выражения (1.35) в уравнение (1.34) получим

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} dx_1 = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{расм},1}}{T_3} \cdot dT_3, \quad \frac{dT_3}{dx_1} = \frac{T_3}{\Delta\bar{H}_{\text{расм},1}} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{P,T}. \quad (1.36)$$

Из уравнения для идеального раствора, учитывая что

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1, \quad d\mu_1 = RT d \ln x_1, \quad \text{получим} \quad \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} = \frac{RT}{x_1}.$$

Из анализа уравнения (1.6) и свойства дифференциальной теплоты растворения можно записать что  $\Delta\bar{H}_{\text{расм},1} = \Delta H_{\text{нл},1}^*$ . Тогда уравнение (1.36) для идеального раствора принимает вид

$$\frac{dT_3}{dx_1} = \frac{T_3}{\Delta H_{\text{нл},1}^*} \cdot \frac{RT}{x_1}, \quad \frac{dT_3}{d \ln x_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{\text{нл},1}^*}, \quad (1.37)$$

где  $\frac{dT_3}{d \ln x_1} > 0$ , следовательно, с уменьшением молярной доли растворителя  $x_1$  (с увеличением молярной доли  $x_2 = 1 - x_1$  растворенного вещества) температура замерзания раствора понижается.

Разделим переменные уравнения (1.37) и проинтегрируем в пределах от 1 до  $x_1$  и от  $T_{3,1}$  до  $T_3$ . Зависимость понижения температуры замерзания идеального раствора от его состава при постоянной теплоте плавления чистого растворителя  $\Delta H_{\text{нл},1}^*$  имеет вид

$$\int_{T_{3,1}}^{T_3} \frac{dT_3}{T_3^2} = \frac{R}{\Delta H_{\text{нл},1}^*} \int_1^{x_1} d \ln x_1, \quad -\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_{3,1}}\right) = \frac{R}{\Delta H_{\text{нл},1}^*} \ln x_1, \quad (1.38)$$

$$\Delta T_3 = -\frac{R \cdot T_{3,1} \cdot T_3}{\Delta H_{\text{нл},1}^*} \cdot \ln x_1,$$

где  $\Delta T_3 = T_{3,1} - T_3$  – разница между температурой замерзания растворителя и раствора. Полученное уравнение (1.38) справедливо, если при замерзании идеального раствора в твердую фазу выделяется чистый растворитель.

Если при охлаждении идеального раствора растворитель выделяется в виде идеального твердого раствора, то уравнение (1.38) принимает вид

$$\Delta T_3 = -\frac{R \cdot T_{3,1} \cdot T_3}{\Delta H_{пл,1}^*} \cdot \ln \frac{x_{1,ж}}{x_{1,т}}, \quad (1.39)$$

где  $x_{1,ж}$  – молярная доля растворителя в жидком растворе;  $x_{1,т}$  – молярная доля растворителя в твердом растворе. При этом температура замерзания раствора может быть выше температуры замерзания чистого растворителя, если  $x_{1,ж} > x_{1,т}$ .

В предельно разбавленных (неидеальных) растворах уравнение (1.38) справедливо для растворителя. С учетом сильного разбавления раствора в это уравнение следует внести ряд упрощений.

1. Принять  $T_3 \approx T_{3,1}$ ,  $T_3 \cdot T_{3,1} \approx T_{3,1}^2$ .

2. Разложить  $\ln x_1$  в ряд, ограничиваясь первым членом разложения, так как  $x_2$  очень мало:  $-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) \approx x_2$ .

3. Приблизительно считать число молей раствора равным числу молей растворителя (с учетом молярности раствора  $m$ ):

$$\frac{1000}{M_1} + m \approx \frac{1000}{M_1}, \quad x_2 \approx \frac{mM_1}{1000}, \quad -\ln x_1 \approx \frac{mM_1}{1000}.$$

Подставить полученные значения величин в уравнение (1.39)

$$\Delta T_3 = \frac{R \cdot T_{3,1}^2}{\Delta H_{пл,1}^*} \cdot \frac{mM_1}{1000}, \quad \Delta T_3 = K_3 \cdot m, \quad K_3 = \frac{R \cdot T_{3,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{пл,1}^*}, \quad (1.40)$$

где  $K_3$  – криоскопическая постоянная. *Криоскопическая постоянная численно равна понижению температуры замерзания 1 М раствора.* Эта величина характеризует свойства растворителя, зависит от природы растворителя, но не зависит от природы растворенного вещества. Криоскопические постоянные – величины табличные.

Из уравнения (1.40) следует, что *понижение температуры замерзания  $\Delta T_3$  в предельно разбавленных растворах пропорционально концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы.* Опытные данные о понижении температуры замерзания позволяют определить молярную массу растворенного вещества. Для этого необходимо в уравнение (1.40) подставить значение  $m$  и учесть соотношения

$$n_1 = \frac{g_1}{M_1}, \quad n_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}, \quad \text{тогда}$$

$$M_2 = K_3 \cdot \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 \Delta T_3}, \quad (1.41)$$

где  $g_1$  – масса растворителя;  $g_2$  – масса растворенного вещества.

Для неидеального раствора в уравнении понижения температуры замерзания следует ввести данные опытной зависимости активности растворителя от состава раствора, тогда

$$\frac{dT_3}{d \ln a_1} = \frac{RT_3^2}{\Delta H_{\text{расм},1}}. \quad (1.42)$$

### 1.7. Повышение температуры кипения раствора

Чистый растворитель или раствор начинает кипеть при такой температуре, при которой давление пара растворителя над чистым растворителем или над раствором будет равно внешнему давлению  $P$  (в обычных условиях  $P = 1 \text{ атм} = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ). Из закона Рауля следует, что давление пара растворителя над идеальным раствором меньше, чем над чистым растворителем при той же температуре.

Температура кипения идеального раствора  $T_1$  ( $T_k$ ) выше температуры кипения чистого растворителя  $T_1^0$  ( $T_{k,1}$ ). Разность  $\Delta T_k = T_1 - T_1^0$  характеризует повышение температуры кипения раствора.

По закону Рауля  $P_1 = P_1^0 x_1$  или  $\tilde{P}_1 = \tilde{P}_1^0 x_1$ , где  $\tilde{P}_1, \tilde{P}_1^0$  – относительные давления пара над раствором и над чистым растворителем,

т.е.  $\tilde{P}_1 = \frac{P_1}{P^0}$ ,  $\tilde{P}_1^0 = \frac{P_1^0}{P^0}$ ,  $P^0 = 1.0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . При температуре кипения раствора давление  $\tilde{P}_1$  равно постоянному внешнему давлению  $P_{\text{вн}}$ :

$\tilde{P}_1 = \tilde{P}_1^0 x_1 = P_{\text{вн}}$ . Логарифмирование и последующее дифференцирование этого уравнения по температуре, приводит к выражению

$$\frac{d \ln \tilde{P}_1^0}{dT} = -\frac{d \ln x_1}{dT}.$$

Сравним это уравнение с уравнением Клаузиуса – Клапейрона для процесса испарения:  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_v H}{RT^2}$ . Тогда, для процесса испарения можно записать:

$$\frac{d \ln x_1}{dT_k} = -\frac{\Delta H_{\text{исп},1}^*}{RT_k^2}, \quad (1.43)$$

где  $\Delta H_{\text{исп},1}^*$  – энтальпия испарения чистого растворителя,  $T_k$  – температура кипения. Разделив переменные и интегрируя данное уравнение при постоянной теплоте испарения в интервале от  $x_1 = 1$  до  $x_1$  и от  $T_{k,1}$  до  $T_k$  получим:

$$\int_{T_{\kappa,1}}^{T_{\kappa}} \frac{dT_{\kappa}}{T_{\kappa}^2} = -\frac{R}{\Delta H_{ucn,1}^*} \int_{x_1=1}^{x_1} d \ln x_1, \quad (1.44)$$

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_{ucn,1}^* \cdot (T_{\kappa,1} - T_{\kappa})}{R \cdot T_{\kappa,1} \cdot T_{\kappa}} = -\frac{\Delta H_{ucn,1}^* \cdot \Delta T_{\kappa}}{R \cdot T_{\kappa,1} \cdot T_{\kappa}}.$$

Из этого уравнения получим, что повышение температуры кипения идеального раствора зависит от его молярной доли:

$$\Delta T_{\kappa} = -\frac{R \cdot T_{\kappa} \cdot T_{\kappa,1}}{\Delta H_{ucn,1}^*} \ln x_1. \quad (1.45)$$

В предельно разбавленных (неидеальных) растворах данное уравнение справедливо для растворителя. При малой концентрации растворенного вещества можно допустить, что

$$-\ln x_1 = -\ln(1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \dots + \frac{x_2^n}{n} \approx x_2,$$

$$T_{\kappa} \cdot T_{\kappa,1} \approx T_{\kappa,1}^2.$$

Тогда, уравнение (1.45) принимает вид:  $\Delta T_{\kappa} = \frac{R \cdot T_{\kappa,1}^2}{\Delta H_{ucn,1}^*} \cdot x_2$ . В

разбавленном растворе, как уже отмечалось выше, при  $x_2 \ll 1$  молярность раствора  $m$  и молярная доля растворенного вещества связаны соотношением  $x_2 \approx \frac{m \cdot M_1}{1000}$ . Поэтому, уравнение (1.45), учитывая эту замену, можно записать как

$$\Delta T_{\kappa} = \frac{R \cdot T_{\kappa,1}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{ucn,1}^*} m = K_{\kappa} \cdot m, \quad (1.46)$$

где  $K_{\kappa} = \frac{R \cdot T_{\kappa,1}^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_{ucn,1}^*}$  – эбулиоскопическая постоянная растворителя;

*является свойством растворителя и не зависит от природы растворенного вещества; величина табличная.*

Математические допущения, принятые при выводе уравнения (1.46) делают его пригодным только для растворов концентрации которых не достигают 1 моль на 1000 г растворителя. Уравнение (1.46) характеризует свойства разбавленных растворов и практически часто используется для эбулиоскопического метода определения молярной массы растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot g_2 \cdot K_\kappa}{g_1 \cdot \Delta T_\kappa}, \quad (1.47)$$

где  $g_1, g_2$  – молярные массы растворителя и растворенного вещества.

### 1.8. Осмотическое давление

*Осмоз* – это явление самопроизвольного проникновения растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор, но не может проходить растворенное вещество. *Осмотическое давление ( $\pi$ ) равно избыточному внешнему давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос в системе, и установилось равновесие.*

Раствор и растворитель, разделенные полупроницаемой перегородкой, можно рассматривать как две фазы. Равновесие растворителя по обе стороны полупроницаемой перегородки выражается равенством его химического потенциала в растворе ( $\mu_1$ ) и химического потенциала чистого растворителя ( $\mu_1^*$ ). При постоянных температуре и давлении  $\mu_1 = f(\pi, x_1)$ ,  $\mu_1^* = const$ . Продифференцируем выражение химических потенциалов по всем переменным

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right)_{x_1, T} d\pi + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{\pi, T} dx_1 = 0. \quad (1.48)$$

Так как  $\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P, T}$ , то  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \pi}\right)_{T, x_1} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \pi \cdot \partial n_1}\right)_{T, x_1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, x_1} = \bar{V}_1$ , где  $\bar{V}_1$  – парциальный молярный объем растворителя. При дифференцировании уравнения  $\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1$  получим,  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T, \pi} = \frac{RT}{x_1}$ . Подстановка значений производных в уравнение (1.48) приводит к выражению  $\frac{d\pi}{dx_1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T, \pi}$ , или  $\frac{d\pi}{dx_1} = -\frac{1}{\bar{V}_1} \cdot \frac{RT}{x_1}$ .

Как ранее отмечалось, в идеальных растворах изменение объема равно нулю. Поэтому, при образовании 1 моль идеального раствора можно принять относительно точным уравнение  $\bar{V}_1 = V_1^0$ , т.е. считать парциальный молярный объем равным молярному объему чистого растворителя.

Тогда получим выражение

$$\frac{d\pi}{dx_1} = -\frac{1}{V_1^0} \cdot \frac{RT}{x_1}, \quad \frac{d\pi}{d \ln x_1} = -\frac{RT}{V_1^0}. \quad (1.49)$$

Разделим переменные и проинтегрируем в пределах от 0 до  $\pi$  и от  $x_1 = 1$  до  $x_1$  :

$$\int_0^{\pi} d\pi = -\frac{RT}{V_1^0} \int_1^{x_1} d \ln x_1, \quad \pi = -\frac{RT}{V_1^0} \cdot \ln x_1. \quad (1.50)$$

Заменим в уравнении (1.50)  $-\ln x_1 = -\ln(1-x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \frac{x_2^3}{3} + \dots \approx x_2$ , а молярный объем чистого растворителя можно считать равным молярному объему раствора т.е.  $V_1^0 \approx V$ .

Для разбавленных растворов соотношение молярной доли растворенного вещества к молярному объему раствора  $\frac{x_2}{V} \approx C \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right]$  т.е. молярной концентрации раствора. Тогда, вместо уравнения (1.50) имеем

$$\pi = CRT. \quad (1.51)$$

Данное уравнение справедливо для предельно разбавленных растворов и из него следует: *«осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество на стенки сосуда, если бы оно в виде идеального газа при той же температуре занимало объем, равный объему раствора»* (закон Вант – Гоффа). Но растворенное вещество не оказывает давления на стенки сосуда, т.к. осмотическое давление проявляется только на границе между раствором и растворителем, разделенными полупроницаемой перегородкой.

Осмотическое давление имеет очень большое значение в процессе жизнедеятельности различных организмов, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях. Осмотическое давление крови у человека составляет примерно  $8,1 \cdot 10^5$  Па (8 атм).

По значению осмотического давления можно определить молярную массу растворенного вещества. Для этого выразим молярную концентрацию  $C$  через массу растворителя  $g_1$  и массу растворенного вещества  $g_2$  и примем допущение, что в предельно разбавленном растворе объем раствора практически равен объему растворителя. Тогда

$$C = \frac{n_2}{V} = \frac{g_2}{M_2 V}, \quad V = \frac{g_2}{M_2 C}; \quad V_1 = \frac{g_1}{\rho_1 1000}; \quad V \approx V_1, \quad \frac{g_2}{M_2 C} = \frac{g_1}{\rho_1 1000};$$

$$C = \frac{1000 \cdot \rho_1 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2}.$$

Подставка значения молярной концентрации в уравнение осмотического давления (1.51) позволяет получить выражение молярной массы растворенного вещества

$$\pi = CRT = \frac{1000 \cdot \rho_1 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot RT, \quad M_2 = \frac{RT \cdot g_2 \cdot \rho_1 \cdot 1000}{g_1 \cdot \pi}, \quad (1.52)$$

где  $\rho_1$  – плотность растворителя.

Для неидеальных растворов осмотическое давление следует связать с активностью чистого растворителя. Выразим химический потенциал чистого растворителя как  $\mu_1^* = \mu_1^0 + RT \ln P_1^0$ , а химический потенциал растворителя в растворе  $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln P_1$ . При проникновении растворителя через полупроницаемую перегородку совершается работа переноса 1 моль растворителя в неидеальный раствор равная  $W = \mu_1^* - \mu_1 = RT \cdot \ln \frac{P_1^0}{P_1} = -RT \cdot \ln a_1$ .

Но из физики известно, что работа равна произведению давления на изменение объема, это позволяет выразить работу как произведение осмотического давления на парциальный мольный объем растворителя, т.е.  $W = \pi \cdot \bar{V}_1$ . Тогда можно записать, что

$$\pi \cdot \bar{V}_1 = -RT \cdot \ln a_1, \quad \pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \cdot \ln a_1, \quad -\ln a_1 = \frac{\pi \cdot \bar{V}_1}{RT}. \quad (1.53)$$

## 1.9. Растворимость газов в жидкостях

При растворении газов в жидкостях устанавливается равновесие между жидкой фазой, содержащей растворитель и растворенный газ, и газовой фазой, содержащей данный газ и пары растворителя. Если растворитель относительно мало летуч, то установится равновесие между раствором и практически чистым растворимым газом. *Растворимость газообразного вещества определяется его концентрацией в насыщенном растворе*

Числовое значение растворимости газа в жидкости зависит от способа выражения концентрации. Растворимость газов выражают числом граммов газа в 100 г чистого растворителя или в 100 г раствора; числом молей газа в 1000 г растворителя или в 1 л раствора; а также молярной долей.

Растворимость газов в жидкостях характеризуют коэффициентом растворимости  $\alpha$  или коэффициентом поглощения  $\beta$ . Коэффициент растворимости равен объему газа, выраженному в кубических метрах, растворенному в 1 м<sup>3</sup> растворителя при данной температуре и

приведенному к давлению  $1,0133 \cdot 10^5$  Па (1 атм). Коэффициент поглощения равен объему газа, выраженному в кубических метрах, растворенному в  $1 \text{ м}^3$  растворителя и приведенному к давлению  $1,0133 \cdot 10^5$  Па (1 атм) и температуре 273,15 К. Поэтому,  $\beta = (\alpha \cdot 273,15) / T$ .

*Растворимость газов в жидкостях зависит от природы газа и растворителя; от давления и температуры от присутствия в растворе различных веществ, особенно электролитов. Растворимость газов повышается при химическом взаимодействии растворяемого газа с растворителем.*

С увеличением значения коэффициента поглощения растворимость неполярных газов в полярной воде увеличивается. Низкая растворимость неполярных He, Ne,  $\text{H}_2$  ( $\beta = 0.0087 \div 0.171$ ) в воде объясняется высокими критическими температурами этих газов. Высокая растворимость в воде сероводорода ( $\beta = 2.61$ ) объясняется не только полярностью молекул растворителя и растворяемого газа, но и химическим взаимодействием  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В зависимости от природы растворителя растворимость газов (коэффициент поглощения) меняется. Так, растворимость азота в органических растворителях выше, чем в воде:  $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01634$ ,  $\beta_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0.1432$ . Если растворители относятся к одному и тому же классу соединений, то растворимость газа мало зависит от индивидуальных свойств растворителя.

В присутствии электролитов растворимость газов в жидкостях уменьшается. Влияние электролитов на растворимость газов в водных растворах описывается уравнением И.М.Сеченова:  $\lg \frac{x_0}{x} = k \cdot c$ , где  $x_0$  и  $x$  – растворимость газа в воде и в растворе электролита;  $k$  – постоянная, характерная для данного электролита;  $C$  – концентрация электролита, моль/л.

Уменьшение растворимости газов в присутствии солей называется *высаливанием*. Высаливающее действие в процессе растворения повышается с ростом заряда и уменьшается с увеличением радиуса иона. Уменьшение растворимости газов в присутствии электролитов объясняется тем, что ионы притягивают молекулы воды и не притягивают неполярные и слабо поляризуемые молекулы газов, вследствие чего увеличивается фугитивность растворенного газа.

Если газ химически не взаимодействует с растворителем, то зависимость растворимости от давления выражается законом Генри. Закон Генри справедлив только тогда, когда растворение газа в жидкости не связано с процессами диссоциации или ассоциации молекул



растворенного газа. При наличии диссоциации или ассоциации молекул закон Генри следует применять отдельно к каждому роду молекул, концентрации которых не произвольны, а связаны между собой законами химического равновесия и могут быть выражены через общую концентрацию газа в растворе.

С изменением давления газа растворимость различных газов меняется неодинаково и соответствие закону Генри наблюдается лишь в области невысоких давлений. Различие в растворимости определяется взаимным влиянием отдельных газов друг на друга в газовой фазе и взаимным влиянием растворенных газов в жидкой фазе. При низких давлениях, когда взаимное влияние отдельных газов невелико, закон Генри справедлив для каждого газа, входящего в газовую смесь, в отдельности.

**Зависимость растворимости газов в жидкостях от температуры.** При небольших давлениях растворимость газов в жидкостях с повышением температуры обычно уменьшается. Это подтверждается уменьшением коэффициента поглощения различных газов водой с повышением температуры. При высоких давлениях растворимость газов в жидкостях с ростом температуры может и увеличиваться. Так, например, растворимость водорода, гелия, неона и других газов в органических растворителях и водорода в жидком аммиаке увеличивается с ростом температуры. В ряде случаев растворимость газов в жидкостях с ростом температуры проходит через минимум.

Количественную зависимость растворимости газов в жидкости от температуры можно найти из условия равновесия между раствором, содержащим растворенный газ, и газовой фазой, которая при малой летучести растворителя представляет собой чистый растворимый газ. Эта зависимость выражается равенством химических потенциалов газа в жидком растворе ( $\mu_2$ ) и газовой фазе ( $\mu_2^*$ ). Продифференцируем значения химических потенциалов по всем переменным:

$$\mu_{2,f}(T, x_2) = \mu_{2,f}^*(T), \quad d\mu_2 = d\mu_2^*,$$

$$\left( \frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_{P, x_i} dT + \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{P, T} dx_2 = \left( \frac{\partial \mu_2^*}{\partial T} \right)_{P, x_i} dT. \quad (1.54)$$

Учитывая, известные из термодинамики, значения частных производных получим

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P, x_i} &= -\bar{S}_2, \quad \left(\frac{\partial \mu_2^*}{\partial T}\right)_{P, x_i} = -S_2, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{P, T} = \frac{RT}{x_2}, \\
(\bar{S}_2 - S_2) \cdot dT &= \frac{RT}{x_2} \cdot dx_2, \quad \left(\frac{\bar{H}_2 - H_2}{T}\right) = RT \cdot \frac{d \ln x_2}{dT}, \\
\frac{d \ln x_2}{dT} &= \frac{\Delta H_s}{RT^2},
\end{aligned} \tag{1.55}$$

где  $\Delta H_s$  - изменение энтальпии в процессе перехода 1 моль газа из газообразного состояния в состояние насыщенного раствора, равное дифференциальной (парциальной) теплоте растворения в насыщенном растворе и называется последней теплотой растворения.

Таким образом, знак производной определяется знаком теплоты растворения ( $\Delta H_s$ ). При низкой температуре  $H_2 > \bar{H}_2$ ,  $\Delta H_s < 0$ , поэтому, растворимость газа с повышением температуры уменьшается. Однако, при дальнейшем нагреве, особенно при температуре близкой к критической температуре растворителя,  $H_2 < \bar{H}_2$ ,  $\Delta H_s > 0$  и растворимость газа с повышением температуры увеличивается. При температуре, которой соответствует  $\Delta H_s = 0$  наблюдается минимальная растворимость газа (для водорода – это наблюдается при  $60^0$  С). Решается уравнение (1.55) обычным интегрированием  $\ln x_2 = -\frac{\Delta H_s}{RT} + const$ . В большом температурном интервале последняя теплота растворения  $\Delta H_s$  практически постоянная величина. Тогда в соответствии с уравнением (1.55) логарифм растворимости газа в жидкости линейно зависит от температуры.

## 1.10. Растворимость твердых веществ в жидкостях. Уравнение Шредера

Растворимость твердых веществ в жидкостях зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры, давления и присутствия в растворе посторонних веществ, особенно электролитов.

Растворимость твердых тел в жидкостях резко меняется при переходе от неорганических к органическим растворителям. Но встречаются такие твердые вещества (белый фосфор), растворимость которых не зависит от природы растворителя. При использовании смешанных растворителей растворимость зависит от соотношения компонентов смешанного растворителя. Опыт показывает, что полярные

вещества большей частью плохо растворимы в неполярных растворителях, но хорошо растворимы в полярных растворителях. неполярные вещества плохо растворимы в полярных растворителях и хорошо растворимы в неполярных растворителях.

Количественную зависимость растворимости твердых тел в жидкостях от температуры можно найти из условия равновесия между насыщенным раствором и твердым растворяемым веществом. Равновесие твердого растворенного вещества с раствором при данной температуре и постоянном давлении характеризуется равенством химического потенциала  $\mu_2 = f(x_2, T)$  растворенного вещества в растворе и химического потенциала  $\mu_2^0 = f(T)$  чистого твердого вещества. Значение химического потенциала растворенного вещества в растворе соответствует выражению

$$\mu_{2,мв} = \mu_{2,жс} = \mu_{2,н} = \mu_2^* + RT \ln P_{2,жс}^0. \quad (1.56)$$

Значение химического потенциала чистого твердого вещества равно

$$\mu_{2,мв}^0 = \mu_{2,н}^0 = \mu_2^* + RT \ln P_{2,мв}^0. \quad (1.57)$$

Условию образования насыщенного раствора соответствует равенство  $P_{2,жс} = P_{2,мв}^0$ . Которое, согласно уравнений (1.56) и (1.57) принимает вид  $P_{2,жс}^0 \cdot x_2 = P_{2,мв}^0$ . Логарифмирование и последующее дифференцирование по температуре этого соотношения приводит к следующим уравнениям

$$\begin{aligned} \ln P_{2,жс}^0 + \ln x_2 &= \ln P_{2,мв}^0, \\ \frac{d \ln P_{2,жс}^0}{dT} + \frac{d \ln x_2}{dT} &= \frac{d \ln P_{2,мв}^0}{dT}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Из уравнения Клаузиуса – Клапейрона заменим производные давления по температуре на соответствующие значения теплоты

$$\begin{aligned} \frac{d \ln x_2}{dT} &= \frac{\Delta H_{2,возг}^0}{RT^2} - \frac{\Delta H_{2,исп}^0}{RT^2}, \\ \frac{d \ln x_2}{dT} &= \frac{\Delta H_{2,пл}^0}{RT^2}. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Уравнение (1.59) соответствует количественной зависимости растворимости твердого вещества в жидкости с образованием идеального раствора. Для идеального раствора теплота плавления твердого вещества  $\Delta H_{2,пл}^0$  или  $\Delta_m H$  равна изменению энтальпии в про-

цессе перехода 1 моль растворенного твердого вещества в состояние насыщенного раствора или последней теплоте растворения. Это следует из того, что энтальпия смешения  $\Delta H_{см}$  при образовании идеального раствора из двух жидкостей равна нулю. Уравнение (1.59) можно представить в виде

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta_m H}{RT^2}. \quad (1.60)$$

Это уравнение называется уравнением Шредера. Так как  $\Delta_m H > 0$ , то при образовании идеального раствора растворимость твердого вещества в жидкости всегда увеличивается с ростом температуры и в целом, определяется свойствами растворенного вещества. Эта зависимость характерна и для многих неидеальных растворов трудно растворимых солей. В небольшом температурном интервале можно принять, что теплота плавления не зависит от температуры. Тогда, при неопределенном интегрировании (1.60) получится

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta_m H}{RT} + const. \quad (1.61)$$

Таким образом, *при образовании идеального раствора логарифм растворимости твердого тела в жидкости, выраженной в молярных долях, линейно зависит от обратной величины абсолютной температуры.*

Для неидеальных растворов уравнение Шредера в большинстве случаев справедливо при замене молярной доли  $x_2$  на активность  $\alpha_2$ . Но такая замена возможна только тогда, когда за стандартное состояние принята чистая жидкость (переохлажденная), а в твердой фазе нет ни кристаллосольватов, ни твердых растворов. При образовании неидеальных растворов температура по-разному влияет на растворимость твердых тел в жидкостях. Если  $\Delta H_s > 0$ , растворимость с ростом температуры увеличивается. Если  $\Delta H_s < 0$  растворимость твердых веществ в жидкостях с ростом температуры, уменьшается. При  $\Delta H_s = 0$  растворимость твердых веществ в жидкостях не зависит от температуры.

При небольших давлениях растворимость твердых веществ в жидкостях практически не зависит от давления. Но в области высоких давлений (порядка  $10^5$  Па) проявляется зависимость растворимости от давления, которую для идеальных растворов можно представить в виде уравнения

$$\left( \frac{\partial \ln x_2}{\partial P} \right)_T = \frac{V_{2,m}^0 - V_{2,ж}^0}{RT}, \quad (1.61)$$

где  $V_{2,m}^0$  – молярный объем твердого вещества;  $V_{2,ж}^0$  – молярный объем растворенного вещества в переохлажденном жидком состоянии.

Так как для подавляющего большинства веществ  $V_{2,ж}^0 > V_{2,m}^0$ , то с ростом давления растворимость твердых веществ в жидкостях должна уменьшаться. Однако, очень часто различие  $(V_{2,m}^0 - V_{2,ж}^0)$  незначительно, поэтому, в целом, влияние давления на растворимость твердых веществ в жидкостях незначительно.

[Перейти к оглавлению](#)

## Лабораторная работа №1 ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

**1. Цель и содержание работы.** В данной работе следует изучить ограниченную растворимость жидкостей и по результатам эксперимента построить диаграмму взаимной растворимости трех жидкостей.

### **2. Теоретические положения**

#### **2.1. Растворимость жидкостей в жидкостях**

Растворимость жидкостей в жидкостях зависит от природы растворителя и растворенного вещества, температуры, присутствия в растворе посторонних веществ. Существуют растворы с неограниченной взаимной растворимостью (смесь спиртов), ограниченной взаимной растворимостью (вода и анилин) и с практически полной взаимной нерастворимостью жидкостей (вода и керосин).

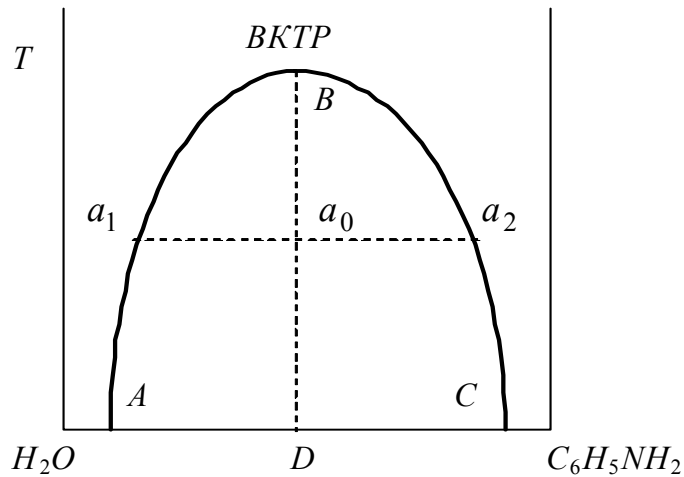


Рис.1. Диаграмма состояния системы вода – анилин с ограниченной растворимостью жидкостей друг в друге

Рассмотрим бинарные системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Растворимость таких жидкостей зависит от температуры. Для изображения взаимной растворимости жидкостей строят диаграммы в координатах температура – состав (диаграммы растворимости). На рис. 1 изображена диаграмма состояния вода – анилин.

Кривая  $ABC$  называется **кривой расслоения**, она делит диаграмму на две области гомогенную, лежащую за пределами кривой расслоения и гетерогенную (область расслаивания), находящуюся внутри кривой расслоения. Кривая  $AB$  показывает зависимость состава водного слоя от температуры, а кривая  $BC$  – зависимость состава анилинового слоя от температуры. Когда оба слоя при высокой температуре становятся одинаковыми по составу, кривые сливаются в точке  $B$ .

Температура, выше которой обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, называется верхней критической температурой растворимости ( $BKTP$ ).

Составы равновесных жидких слоев находятся по правилу соединительной прямой, согласно которому фигуративные точки, изображающие состав всей системы в целом и составы отдельных фаз, лежат на одной прямой, называемой **коннодой(нодой)**, которая для двухкомпонентной системы параллельна оси состава.

Если состояние системы отражается точкой  $a_0$ , то коннода (нода)  $a_1a_2$  соединяет фигуративные точки равновесных (сопряженных) слоев водного и анилинового. Характерной особенностью расслаив-

вающихся систем является то, что с изменением состава всей системы при данной температуре составы отдельных равновесных фаз остаются неизменными, а изменяется только их количественное соотношение.

Положение критической точки на диаграмме определяется по правилу Алексева: середины коннод (нод), расположенных между точками, изображающими составы равновесных жидких фаз при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки (прямая  $BD$ ).

Если кривая, ограничивающая область расслаивания, проходит через минимум (система вода – триэтиламин), то на диаграмме будет наблюдаться нижняя критическая температура растворимости ( $НКТР$ ).

Существование верхней и нижней критических температур растворимости объясняется с помощью принципа Ле Шателье Брауна. Если растворение сопровождается поглощением теплоты, то при повышении температуры растворимость будет увеличиваться, в этом случае должна существовать верхняя критическая температура растворимости. Если растворение сопровождается выделением теплоты, то при повышении температуры растворимость будет уменьшаться. Поэтому в этом случае будет наблюдаться нижняя критическая температура растворимости. Если при изменении температуры теплота растворения меняет знак, то это приводит к появлению верхней и нижней критической температуры растворимости.

## **2.2. Трехкомпонентные жидкие системы**

Для графического изображения состава трехкомпонентных систем при постоянных  $P$  и  $T$  применяются треугольные и прямоугольные диаграммы. Треугольные диаграммы строят по методу Гиббса или по методу Розебума. В каждом из этих методов используется равносторонний треугольник (рис.2), вершины которого соответствуют чистым компонентам  $A$ ,  $B$  и  $C$ .

Фигуративная точка, лежащая на любой из сторон треугольника, изображает состав соответствующей двухкомпонентной системы, а фигуративная точка, находящаяся внутри этого треугольника – состав трехкомпонентной системы.

а) **Метод Гиббса.** Метод Гиббса основан на использовании свойства равностороннего треугольника (рис. 2).

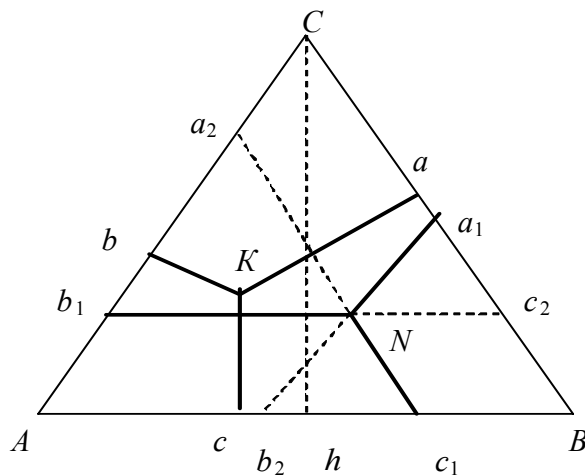


Рис. 2. Изображение состава трехкомпонентной смеси

Сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки, лежащей внутри равностороннего треугольника, на его стороны есть величина постоянная, равная высоте треугольника ( $Ka + Kb + Kc = Ch$ ). Тогда состав системы, соответствующий точке

$K$  определяется соотношениями:  $\frac{Ka}{Ch} \cdot 100 = x\%$  вещества  $A$ ;

$\frac{Kb}{Ch} \cdot 100 = x\%$  вещества  $B$ ;  $\frac{Kc}{Ch} \cdot 100 = x\%$  вещества  $C$ .

б) **Метод Розебума.** Метод Розебума основан на втором свойстве равностороннего треугольника. Сумма отрезков прямых, проведенных параллельно сторонам треугольника через любую точку внутри этого треугольника, есть величина постоянная, равная стороне треугольника. ( $Na_1 + Nb_1 + Nc_1 = AB = l$ ).

Через точку  $N$ , соответствующую составу системы, проводят линии, параллельные сторонам треугольника. Тогда  $\frac{Na_1}{l} \cdot 100 = x\%$

вещества  $A$ ;  $\frac{Nb_1}{l} \cdot 100 = x\%$  вещества  $B$ ;  $\frac{Nc_1}{l} \cdot 100 = x\%$  вещества  $C$ .

Содержание вещества  $A$  соответствует отрезку  $Na_1 = Ca_2$ , вещества  $B$  – отрезку  $Nb_1 = Ab_2$ , вещества  $C$  – отрезку  $Nc_1 = Bc_2$ .

Нахождение точки по ее составу является обратным процессом. На сторонах откладывают проценты веществ и через полученные точки проводят линии, параллельные сторонам треугольника. Через точку  $a_2$  проводят линию, параллельную стороне, лежащей напротив



вершины  $A$  и т. д. На пересечении трех линий находят точку данного состава. Можно метод Розебума использовать иначе. Через данную точку  $N$  проводят прямые, параллельные двум сторонам треугольника. При этом третья сторона треугольника разбивается на три отрезка, по длине которых судят о составе трехкомпонентной системы в данной точке. Отрезок  $Ab_2$  соответствует содержанию компонента  $B$ ; отрезок  $b_2c_1$  – вещества  $C$ ; отрезок  $c_1B$  – вещества  $A$ .

Особенно часто встречаются системы, в которых две жидкости обладают ограниченной взаимной растворимостью, а третья жидкость неограниченно смешивается с каждой из них. Примерами могут служить системы вода – бензол – этиловый спирт, вода – ацетон – тетрагидрид углерода.

Рассмотрим тройную систему, состоящую из трех жидких компонентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (Рис. 3). Пусть компоненты  $A$  и  $C$ , а также  $B$  и  $C$  неограниченно растворимы друг в друге; компоненты  $A$  и  $B$  обладают ограниченной взаимной растворимостью.

Если смешать компоненты  $A$  и  $B$ , то при определенных их составах образуется два жидких слоя. Составы этих слоев изображаются точками  $n$  и  $m$ .

Добавляемый к этой двухкомпонентной системе третий компонент  $C$  распределяется между двумя слоями, в результате чего образуются два равновесных сопряженных трехкомпонентных раствора. При введении компонента  $C$  взаимная растворимость ограниченных растворимых жидкостей увеличивается. Прибавляя разные количества компонента  $C$ , можно получить ряд сопряженных растворов.

Соединяя плавной линией точки, соответствующие составам сопряженных растворов, получают *кривую* или *изотерму растворимости* ( $nm$ ). Эта кривая делит треугольник Розебума на гомогенную и гетерогенную области (заштрихованная). Если точка  $n$  совместится с точкой  $A$ , а точка  $m$  – с точкой  $B$ , то вещества  $A$  и  $B$  будут не растворимы друг в друге

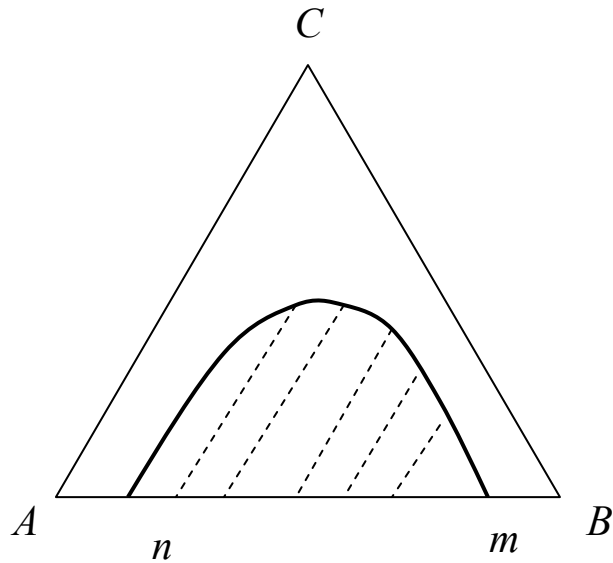


Рис. 3. Диаграмма состояния тройной жидкой системы

Взаимная растворимость жидкостей в трехкомпонентной системе при постоянном давлении зависит как от состава системы, так и от температуры. Трехмерная диаграмма зависимости растворимости трех жидкостей от температуры приведена на рис. 4.

Чтобы получить плоскую диаграмму при определенной температуре  $C$ , нужно рассечь трехмерную диаграмму изотермической плоскостью при данной температуре и спроектировать точки пересечения на плоскую диаграмму.

На рис. 5 изображена плоская диаграмма растворимости с одной областью расслоения. Кривая  $aa_1k_1b_1b$  называется **бинодальной кривой** (изотермой растворимости), она делит плоскую диаграмму растворимости на две области: гомогенную, лежащую вне бинодальной кривой, и гетерогенную, находящуюся внутри бинодальной кривой. Любая смесь трех компонентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , состав которой представляется фигуративной точкой  $x$  внутри гетерогенной области, распадается на два равновесных сопряженных тройных раствора, составы которых изображаются точками  $a_1$  и  $b_1$ .

При добавлении компонента  $C$  возрастает взаимная растворимость компонентов  $A$  и  $B$ . В результате этого составы тройных сопряженных растворов все меньше отличаются друг от друга и в конечном итоге может быть достигнута точка  $k_1$ , в которой составы обоих растворов становятся одинаковыми; точка  $k_1$  называется **критической точкой**.

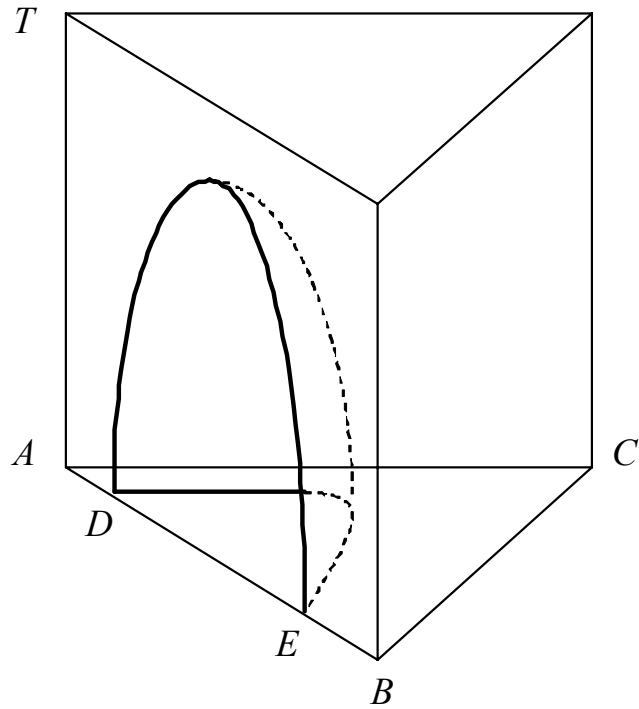


Рис. 4. Трехмерная диаграмма растворимости для трехкомпонентной системы с ограниченной растворимостью жидкостей  $A$  и  $B$ .

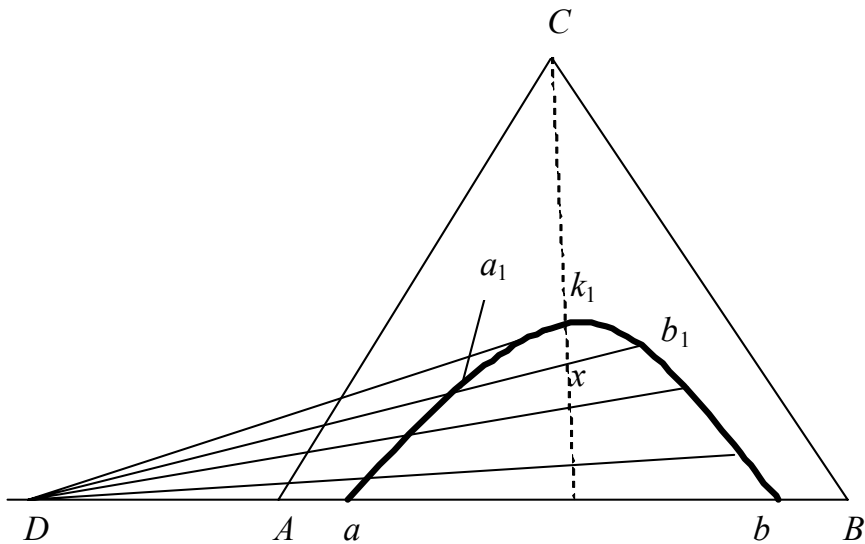


Рис. 5. Диаграмма состояния тройной жидкой системы, изотермическая проекция при температуре  $T$ .

Состав сопряженных фаз, соответствующий фигуративной точке  $x$  внутри бинадальной кривой, может быть приближенно определен по правилу Тарасенкова, которое устанавливает, что продол-

жения всех коннод (нод) пересекаются практически в одной точке  $D$ . Это правило позволяет графически определить состав фаз. Проведя из точки  $D$  касательную к бинодальной кривой, получаем критическую точку  $k_1$ .

**Нода**, соединяющая фигуративные точки равновесных фаз, не параллельна стороне  $AB$ , так как в общем случае растворимость компонента  $C$  в двух жидких фазах неодинакова. В трехкомпонентной жидкой системе ограниченная взаимная растворимость может наблюдаться в двух или трех парах компонентов.

#### **4. Описание оборудования**

В работе используют 8 конических колб объемом  $25 \text{ см}^3$ , две пипетки объемом  $5 \text{ см}^3$ , микробюретку. Реактивы: уксусная кислота, толуол, дистиллированная вода.

#### **5. Техника безопасности**

При выполнении работы необходимо соблюдать правила безопасности в химической лаборатории согласно инструкциям ИОТ РО–06–08–2010, ИОТ – РО–01–011–2010.

Работа проводится в вытяжном шкафу. Использованные реактивы выливают в специальную банку для слива.

#### **6. Порядок выполнения работы**

В качестве компонента  $A$  можно использовать ацетон, этиловый спирт, уксусную кислоту; в качестве компонента  $B$  – толуол, хлороформ, ксилол, четыреххлористый углерод; в качестве компонента  $C$  – дистиллированную воду.

В данной работе рекомендуется использовать в качестве компонента  $A$  уксусную кислоту, в качестве компонента  $B$  – толуол, в качестве компонента  $C$  – дистиллированную воду.

Согласно таблице, в 8 конических колбах готовят 8 смесей компонентов  $A$  и  $B$ , используя пипетки объемом  $5 \text{ см}^3$ . В первую коническую колбу наливают  $1,5 \text{ см}^3$  компонента  $A$  (уксусная кислота) и  $3,5 \text{ см}^3$  компонента  $B$  (толуол), и так далее по таблице.

Номер колбы	$V, \text{см}^3$ , объем компонентов			Содержание компонентов в смеси, объемные %		
	<i>A</i> $\text{CH}_3\text{COOH}$	<i>B</i> $\text{C}_7\text{H}_8$	<i>C</i> $\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_A$	$\varphi_B$	$\varphi_C$
1	1,50	3,50				
2	2,25	2,75				
3	3,00	2,00				
4	3,50	1,50				
5	4,00	1,00				
6	4,25	0,75				
7	4,50	0,50				
8	4,75	0,25				

Каждую смесь толуола и уксусной кислоты (компоненты *A* и *B*) титруют дистиллированной водой (компонент *C*) из микробюретки до появления устойчивой мути. После каждой прилитой капли воды колбу тщательно взбалтывают, наблюдая появление мути. Если муть, исчезающая при отстаивании, вновь появляется при повторном встряхивании, то титрование окончено.

В первых двух случаях достаточно нескольких капель воды для появления устойчивой мути. Объем, пошедшей на титрование воды  $V$  ( $\text{см}^3$ ), вносят в таблицу.

### 7. Обработка результатов

Для построения диаграммы состояния трехкомпонентной жидкой системы (диаграммы взаимной растворимости) объемы компонентов *A*, *B* и *C*, приведенные в таблице в  $\text{см}^3$ , пересчитывают на объемные проценты ( $\varphi$ ) по уравнениям:

$$\varphi_A(\text{об.}\%) = \frac{V_A}{V_A + V_B + V_C} \cdot 100;$$

$$\varphi_B(\text{об.}\%) = \frac{V_B}{V_A + V_B + V_C} \cdot 100;$$

$$\varphi_C(\text{об.}\%) = \frac{V_C}{V_A + V_B + V_C} \cdot 100.$$

При сложении всех объемных процентов в сумме должно получиться 100 %.

Далее рисуют равносторонний треугольник со сторонами по 10 см согласно рис. 6.

Точки, изображающие состав трехкомпонентной системы, наносят следующим образом. Пусть в результате расчета получен следующий состав трехкомпонентной системы в объемных процентах: компонента  $A$  – 50 об.%; компонента  $B$  – 30 об.%; компонента  $C$  – 20 об.%.  
 На стороне треугольника  $AC$  находят точку  $a$ , соответствующую 50 об.% компонента  $A$ , и через нее проводят линию  $ab$ , параллельную стороне треугольника  $CB$ , лежащей против вершины треугольника  $A$ .

На стороне треугольника  $AB$  находят точку  $n$ , соответствующую 30 об.% компонента  $B$ , и через нее проводят линию  $nm$ , параллельную стороне треугольника  $AC$ , лежащей против вершины  $B$ .

На стороне треугольника  $BC$  находят точку  $l$ , соответствующую 20 об.% компонента  $C$ , и через нее проводят линию  $kl$ , параллельную стороне треугольника  $AB$ , лежащей против вершины  $C$ .

Точка  $P$ , полученная при пересечении трех линий ( $ab$ ,  $nm$ ,  $kl$ ), соответствует составу трехкомпонентной системы.

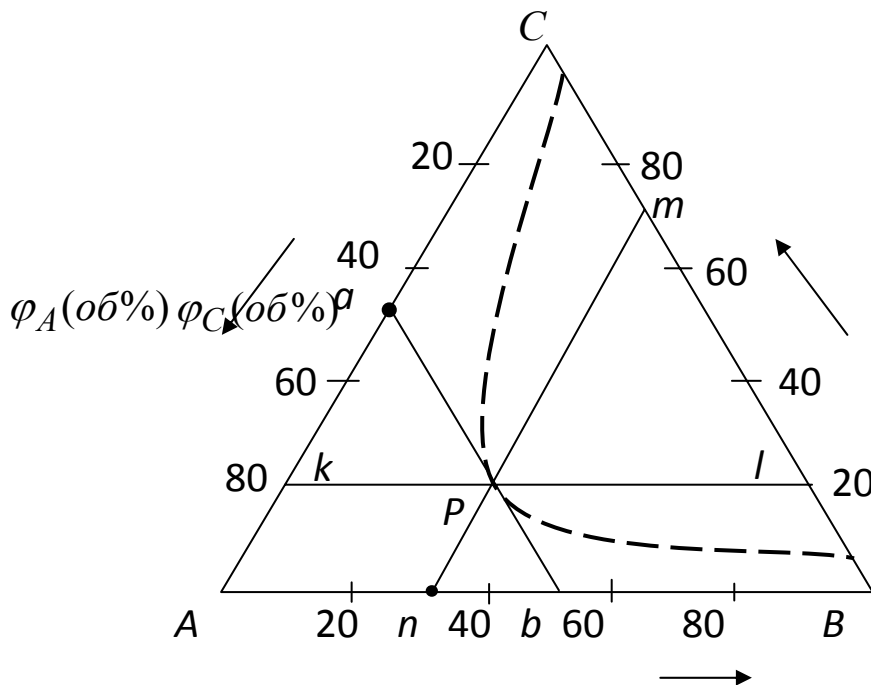


Рис. 6. Диаграмма состава для трехкомпонентной системы

На стороне треугольника  $AB$  находят точку  $n$ , соответствующую 30 об.% компонента  $B$ , и через нее проводят линию  $nm$ , параллельную стороне треугольника  $AC$ , лежащей против вершины  $B$ .

На стороне треугольника  $BC$  находят точку  $l$ , соответствующую 20 об.% компонента  $C$ , и через нее проводят линию  $kl$ , параллельную стороне треугольника  $AB$ , лежащей против вершины  $C$ .

Точка  $P$ , полученная при пересечении трех линий ( $ab$ ,  $nm$ ,  $kl$ ), соответствует составу трехкомпонентной системы.

Для заданных восьми смесей получают 8 точек. Соединяют эти точки плавной кривой. Возможно, что кривая своими концами выйдет на точки  $B$  и  $C$ . Область, лежащая в правой части треугольника внутри кривой, образованной точками, соответствующими концентрациям начала появления мути, является областью гетерогенной, т.е. той областью, где количество уксусной кислоты (компонента  $A$ ) недостаточно, чтобы она, растворив в себе толуол и воду, могла образовать однофазную прозрачную жидкость. Область, лежащая слева, вне кривой, является гомогенной областью, т.е. областью полной растворимости всех трех компонентов друг в друге.

В отчете следует указать, какая растворимость (неограниченная, ограниченная, полная нерастворимость) наблюдается в двухкомпонентных системах:  $A$  и  $B$ ,  $B$  и  $C$ ,  $A$  и  $C$  и в трехкомпонентной системе  $A$ ,  $B$ ,  $C$ .

**8. Требования к отчету.** Отчет должен содержать: название работы, цель работы, экспериментальные результаты и расчеты, диаграмму взаимной растворимости и вывод.

### **9. Контрольные вопросы**

1. Растворимость жидкостей в жидкостях.
2. Изображение состава трехкомпонентной системы
3. Ограниченная растворимость жидкостей в двух- и в трехкомпонентных жидких системах.

[Перейти к оглавлению](#)

## **Лабораторная работа №2** **ЭКСТРАКЦИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА** **РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В ДВУХ** **НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЯХ.**

1. **Цель и содержание работы.** Определить коэффициент распределения йода между органическим и неорганическим растворителем.

## 2. Теоретические положения

### 2.1. Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами. Экстракция

Если в систему, содержащую две равновесные жидкие фазы (*I* и *II*), ввести растворимый компонент (2), то после установления равновесия он окажется в обеих фазах, но в разном количестве. Жидкости *I* и *II* могут представлять собой как чистые вещества, так и растворы. Если концентрация этого компонента невелика и состояние его частиц в обеих фазах одинаково, то увеличение его количества в системе пропорционально увеличит его концентрации в обеих фазах.

Для каждой температуры отношение количества растворенного второго компонента в двух равновесных жидких фазах при различных его концентрациях является величиной постоянной (закон распределения). Математическое выражение закона распределения имеет вид

$$\frac{a_{2(II)}}{a_{2(I)}} = K^{\circ}, \quad (1)$$

где  $K^{\circ}$  – термодинамическая константа распределения;  $a_{2(II)}$ ,  $a_{2(I)}$  – активности растворенного вещества в двух несмешивающихся жидкостях.

Из выражения (1) следует, что отношение активностей растворенного вещества при равновесном распределении его между двумя несмешивающимися растворителями при данной температуре есть величина постоянная. Термодинамическая константа распределения зависит от температуры, природы растворенного вещества и от природы растворителей.

Выражая активности растворенного вещества в обоих растворителях через коэффициенты активностей и концентрации, получаем соотношение

$$K^{\circ} = \frac{\gamma_{2(II)}c_{2(II)}}{\gamma_{2(I)}c_{2(I)}} = K \frac{\gamma_{2(II)}}{\gamma_{2(I)}}, \quad (2)$$

где  $K$  – коэффициент распределения,

$$K = \frac{c_{2(II)}}{c_{2(I)}}. \quad (3)$$



*Коэффициентом распределения называется отношение общей концентрации вещества в одной фазе к его концентрации во второй жидкой фазе в условиях равновесия.* Коэффициент распределения меняется с изменением концентрации распределяемого вещества в двух равновесных жидких фазах. При разбавлении раствора коэффициенты активностей приближаются к единице, а их соотношение становится постоянным. Поэтому в разбавленных растворах коэффициент распределения практически не зависит от концентрации, а его значение практически становится равным значению термодинамической константы распределения.

В ряде случаев закон распределения может быть представлен уравнением

$$K = \frac{c_{2(II)}}{c_{2(I)}^n}, \quad (4)$$

где  $n$  – показатель при постоянной температуре, не зависящий от концентрации и характеризующий свойства всей системы.

Прологарифмируем уравнение (4)

$$\ln K = \ln c_1 - n \ln c_2, \quad (5)$$

получим уравнение прямой зависимости  $\ln c_1 = f(\ln c_2)$

$$\ln c_1 = \ln K + n \ln c_2. \quad (6)$$

Отсюда тангенс угла наклона прямой зависимости  $\ln c_1 = f(\ln c_2)$  к положительному направлению оси абсцисс равен  $n$ .

Отклонения от закона распределения наблюдаются при различных состояниях растворенных молекул в одной из фаз системы. Такими различными состояниями могут быть диссоциированные или ассоциированные молекулы растворенного вещества. По коэффициенту распределения можно определить степень диссоциации растворенного вещества в том или ином растворителе, активности растворенных веществ и другие свойства.

**2.2. Экстракция.** На распределении вещества между двумя несмешивающимися растворителями основан метод экстракции.

*Экстракцией* называется извлечение растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя (экстрагента), практически несмешивающегося с первым.

Для достаточно полного извлечения растворенного вещества экстракцию проводят несколько раз. Более эффективно экстрагировать вещество несколько раз небольшими порциями экстрагента, чем

один раз таким же общим количеством экстрагента. Экстракция широко применяется для извлечения составных частей из сложных природных и технических растворов, в аналитической химии и т.п.

В химической технологии многократную экстракцию заменяют экстракцией в противотоке. Экстрагируемый раствор поднимается в вертикальной колонне снизу вверх, а экстрагент с большей плотностью мелкими каплями проходит через слой раствора сверху вниз.

Между экстрагентом и экстрагируемым раствором в каждом слое устанавливается состояние, близкое к равновесному состоянию. При этом в верхней части колонны капли свежего экстрагента, встречаясь с экстрагируемым раствором, извлекают из него последние остатки вещества. А в нижней части колонны капли экстрагента встречаются со свежими порциями раствора и концентрация экстрагируемого вещества в экстрагенте достигает максимального значения.

При экстракции коэффициентом распределения условились называть отношение концентрации раствора, из которого экстрагируется распределяющееся вещество, к концентрации раствора, которым производится экстрагирование.

### **3. Описание оборудования**

*Посуда:* колбы с притертой пробкой вместимостью 200-250 см<sup>3</sup>, делительные воронки вместимостью 250 см<sup>3</sup>, конические колбы для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup>, бюретки на 25 см<sup>3</sup>, пипетки на 2 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>, 25 см<sup>3</sup>, мерные цилиндры вместимостью 20 см<sup>3</sup> и 100 см<sup>3</sup>.

*Реактивы:* раствор йода в органическом растворителе 0,05 М (толуол, четыреххлористый углерод, эфир), чистый органический растворитель (толуол, четыреххлористый углерод, эфир), раствор йодистого калия в воде 0,15 %, растворы тиосульфата натрия 0,05 М (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 0,01 М (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (Для приготовления 0,1 М раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> брать два фиксаля с надписью 0,1 н Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### **4. Техника безопасности**

При выполнении работы необходимо соблюдать правила работы в химической лаборатории (инструкция ИОТ РО-06-02-2006). Используемые растворы, содержащие органические вещества, сливать в специальную банку для отходов.

### **5. Порядок работы**

Приготовить две из четырех смесей (по указанию преподавателя) в колбах с притертыми пробками из раствора йода в органическом растворителе, чистого органического растворителя и раствора йодистого калия в воде согласно таблице 1.

Смеси, помещенные в колбы с притертыми пробками, встряхивать 30–40 мин. По окончании встряхивания содержимое колб вылить в делительные воронки и оставить на 15-20 мин. для расслоения жидкостей. Отделить водный слой от неводного и определить содержание йода в обоих слоях титрованием тиосульфатом натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Для титрования брать две параллельных пробы из каждого раствора.

Таблица 1

Номер смеси	Количество раствора йода в органическом растворителе, $\text{см}^3$	Количество органического растворителя, $\text{см}^3$	Количество раствора йодистого калия в воде, $\text{см}^3$
1	10	10	100
2	15	5	100
3	12	8	100
4	20	–	100

Для определения концентрации йода в органическом слое взять пипеткой 2–5  $\text{см}^3$  пробы, и перенести в колбу для титрования, содержащую 25  $\text{см}^3$  дистиллированной воды, и титровать 0,05 М раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания. Вода добавляется, так как тиосульфатом можно титровать только водный раствор. В процессе титрования колбу постоянно встряхивать, чтобы йод постепенно экстрагировался в водный слой. Для определения концентрации йода в водном слое пипеткой на 25  $\text{см}^3$  отбирать пробы из водного слоя и титровать 0,01 М раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания. Результаты опытов занести в таблицу 2.

Таблица 2

№ смеси	Водный слой			Органический слой			$\ln c_1$	$\ln c_2$	$n$	$K$
	$V_1$	$V_2$	$c_2$	$V_3$	$V_4$	$c_1$				
1										
2										

$V_1$  – объем пробы, взятой для титрования из водного слоя,  $\text{см}^3$ ;

$V_2$  – объем 0,01 М ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), пошедший на титрование пробы из водного слоя,  $\text{см}^3$ ;

$V_3$  – объем пробы, взятой на титрование из органического слоя,  $\text{см}^3$ ;

$V_4$  – объем 0,05 М ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), пошедший на титрование пробы из органического слоя,  $\text{см}^3$ ;

$c_2$  – концентрация йода в пробе из органического слоя,  $\text{моль/дм}^3$ ;

$c_1$  – концентрация йода в пробе из органического слоя.

### 6. Обработка результатов

Для расчета коэффициента распределения использовать формулу (4)

$$K = \frac{c_{2(II)}}{c_{2(I)}^n},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  рассчитываются по уравнениям:

$$c_1 = \frac{0,05 \cdot V_4}{V_3}, \quad c_2 = \frac{0,01 \cdot V_2}{V_1}.$$

Показатель степени в уравнении (4), кроме графического способа, описанного в теории, можно определить по уравнению

$$n = \frac{\ln c_{1(2)} - \ln c_{1(1)}}{\ln c_{2(2)} - \ln c_{2(1)}},$$

где в скобках указаны номера опытов.

Зная  $c_1$ ,  $c_2$  и  $n$ , рассчитать коэффициент распределения  $K$  для исследованных смесей, найти среднее значение.

### 7. Требования к отчету

Отчет должен содержать: 1. цель работы; 2. таблицы с экспериментальными результатами; 3. формулы и расчеты; 4. Вывод.

### 8. Контрольные вопросы

1. Закон распределения.
2. Экстракция.
3. Порядок работы.

[Перейти к оглавлению](#)

## Лабораторная работа № 3

### РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ

#### 1. Цель и содержание работы.

Изучение равновесия между жидкостью и паром в системе ацетон – четыреххлористый углерод. Построение диаграммы температура кипения растворов – состав. Для построения диаграммы следует определить температуры кипения растворов известного состава, а также составы пара, находящегося в равновесии с этими растворами при их температуре кипения.

#### 2. Теоретические положения.

*Растворами называются гомогенные системы, состоящие не менее чем из двух компонентов.* Растворы могут быть газообразными, твердыми и жидкими. В жидких растворах различают растворитель и растворенное вещество, которое может быть в твердом, жидком и газообразном состоянии. Если агрегатное состояние компонентов жидкого раствора одинаково, то *растворителем* называют жидкий компонент раствора, который имеется в избытке по сравнению с другими компонентами. Если агрегатные состояния компонентов различны, то *растворителем* является то вещество, которое не изменяет своего агрегатного состояния при образовании раствора. Для растворителя применяют индексы: 1, А; для растворенного вещества: 2, В.

От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав в определенных границах может изменяться непрерывно. Важной характеристикой раствора является его состав или концентрация компонентов.

*Концентрация* – величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в смеси. Для выражения концентрации используют различные величины.

1. *Молярная доля* ( $x_i$ ), или молярное содержание ( $x_i, \%$ ) данного компонента, выраженное в процентах:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}; \quad x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i} 100, \quad (1)$$

где  $n_i$  – количество  $i$ -го компонента, моль.

2. *Массовая доля* ( $W_i$ ) или массовое содержание ( $W_i, \%$ ), данного компонента, выраженное в процентах:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}; \quad W_i(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} 100, \quad (2)$$

где  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента, кг, г.

3. *Объемная доля* ( $\varphi_i$ ), или объемное содержание ( $\varphi_i, \%$ ), данного компонента, выраженное в процентах:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}; \quad \varphi_i(\%) = \frac{V_i}{V} 100, \quad (3)$$

где  $V_i$  – объем  $i$ -го компонента, см<sup>3</sup>;  $V$  – объем раствора, см<sup>3</sup>.

4. *Молярная концентрация* ( $c_i$ ) – количество  $i$ -го компонента в молях в 1 дм<sup>3</sup> раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V}, \quad (4)$$

где  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>.

5. *Моляльность* ( $m_i$ ) – количество  $i$ -го компонента в молях на 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{g_1} 1000 = \frac{g_i 1000}{M_i g_1}, \quad (5)$$

где  $g_1$  – масса растворителя, г.

Опыт показывает, что при растворении в данном растворителе какого-нибудь нелетучего вещества равновесное давление пара над раствором понижается. Количественная связь между понижением давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем и составом раствора была установлена Ф. Раулем в 1887 г.

Пусть  $p_1^0$  – давление пара над чистым растворителем при данной температуре;  $p_1$  – давление пара растворителя над раствором при этой же температуре. Тогда разность  $(p_1^0 - p_1)$  равна понижению давления пара. Величина  $\frac{(p_1^0 - p_1)}{p_1^0}$  называется относительным понижением давления пара для данного раствора.

Согласно одной из формулировок закона Рауля, **относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в жидкости:**

$$x_{2,ж} = \frac{(p_1^0 - p_1)}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (6)$$

Опыт показал, что относительное понижение давления пара не зависит от природы растворителя, растворенного вещества и от температуры.

Закон Рауля хорошо выполняется для растворов, теплота образования которых равна нулю и при образовании которых объем равен сумме объемов исходных компонентов. *Растворы, которые подчиняются закону Рауля при всех концентрациях и при всех температурах, называются идеальными (совершенными) растворами.*

Практически, лишь небольшое число из общего количества изученных растворов можно назвать идеальными. Для остальных растворов наблюдаются отклонения от закона Рауля. Эти отклонения уменьшаются с ростом разбавления, и *в сильно разбавленных растворах для растворителя всегда выполняется соотношение:*

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_{1,ж}, \quad (7)$$

где  $x_1$  – мольная доля растворителя в растворе. Другими словами, ***давление пара растворителя над раствором прямо пропорционально мольной доле растворителя в растворе***; коэффициентом пропорциональности является давление насыщенного пара над чистым растворителем при данной температуре.

Следует отметить, что в любой жидкости имеются силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, идеальным считается такой раствор, в котором одинаковы силы взаимодействия как между молекулами одного вида, так и между молекулами разных видов, т.е. раствор, в котором  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{12} = \varepsilon_{22}$ , где  $\varepsilon$  – энергия взаимодействия между молекулами. Поэтому, образование идеального раствора возможно при смешении веществ, мало отличающихся по физико-химическим свойствам (изотопы, стереоизомеры и т.д.).

Используя закон Рауля можно получить зависимость давления пара над идеальным раствором от состава раствора. Предположим, что для обоих компонентов раствора выполняются соотношения:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_{1,ж}, \quad (8)$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot x_{2,ж}, \quad (9)$$

тогда, общее давление пара над раствором будет равно (сумма мольных долей равна единице):

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 (1 - x_{2,ж}) + p_2^0 x_{2,ж} = p_1^0 - x_{2,ж} (p_1^0 - p_2^0), \quad (10)$$

т.е. общее давление пара над раствором линейно зависит от состава раствора.

Разделим соотношение (8) на соотношение (9):

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_{1,ж}}{x_{2,ж}}, \quad (11)$$

после деления числителя и знаменателя левой части этого уравнения на общее давление пара  $p = p_1 + p_2$ , и учитывая, что

$$\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_{1,ж}}{x_{2,ж}}, \text{ получим:}$$

$$\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_{1,ж}}{x_{2,ж}}, \quad (12)$$

где индексом «n» обозначена паровая фаза.

Из полученного уравнения (12) следует, что составы жидкости и равновесного с ней пара в идеальных растворах в общем случае неодинаковы. Они совпадают только, если давления насыщенного пара над чистыми компонентами равны, т.е.  $p_1^0 = p_2^0$ . В противном случае пар обогащен более летучим компонентом:

$$\frac{x_{1,n}}{x_{2,n}} > \frac{x_{1,ж}}{x_{2,ж}}, \text{ если } p_1^0 > p_2^0.$$

Этот факт отражен в первом законе Коновалова (1881 г.): **насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара или снижает температуру кипения.**

Для изучения равновесия пар – жидкий раствор применяют дватипа диаграмм состояния: диаграммы давление пара – состав ( $T = const$ ), и диаграммы температура кипения – состав ( $p = const$ ).



Рассмотрим диаграмму давление пара – состав для идеальной летучей смеси (рис.1). На этой диаграмме изображаются кривые зависимости общего давления пара от состава жидкости и состава пара.

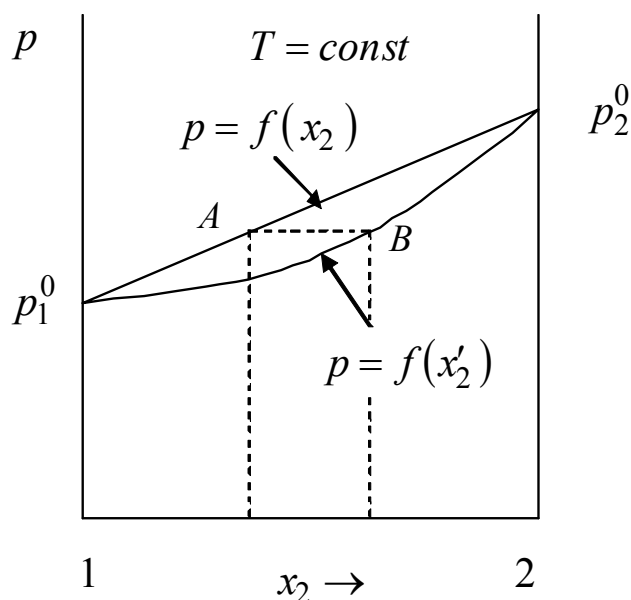


Рис. 1. Зависимость давления пара от состава идеальной летучей смеси

Диаграмму идеальной смеси можно получить расчетным путем. Зависимость  $p = f(x_2)$  – кривая жидкости, строится на основании линейного уравнения

$$p = p_1^0 + x_2(p_2^0 - p_1^0). \quad (13)$$

Зависимость  $p = f(x'_2)$  – кривая пара, получается из закона Дальтона (нелинейное уравнение)

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 - x'_2(p_2^0 - p_1^0)} \quad (14)$$

Кривые разделяют поле диаграммы на три области. Область ниже кривой пара соответствует состоянию ненасыщенного (сухого) пара. Область выше кривой жидкости – фаза жидкости. Область между кривыми отвечает гетерогенной области, состоящей из жидкости и насыщенного пара. Состав летучей смеси соответствует точке  $A$ , а пара – точке  $B$  при данном давлении пара.

На практике для изучения равновесия пар – жидкий раствор чаще используют второй тип диаграмм, которые называются диаграммами кипения. Эти диаграммы являются «зеркальными» изображе-

ниями первых диаграмм (рис. 1), т. к. между давлением пара и температурой существует обратная зависимость. *Температура кипения жидкости повышается при понижении давления ее пара.*

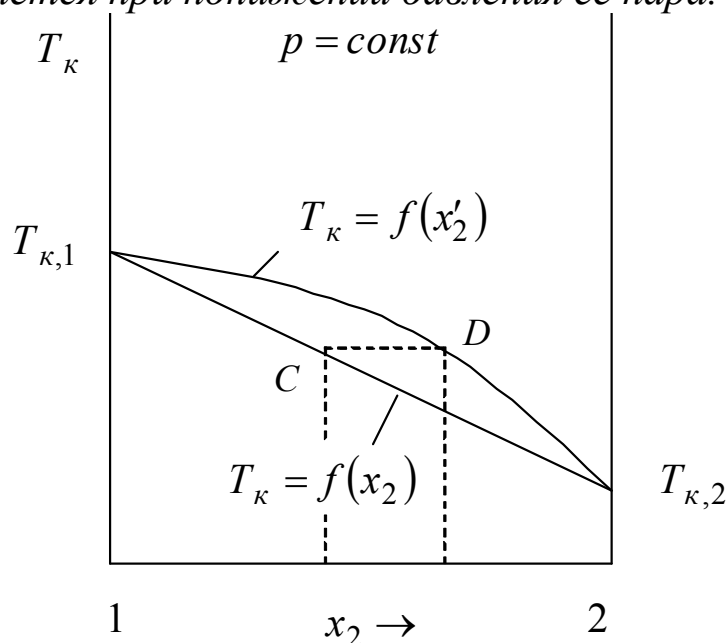


Рис.2. Зависимость температуры кипения от состава идеальной летучей смеси

Диаграмма состоит из двух кривых (рис.2). *Кривая жидкости* отражает зависимость температуры кипения летучей жидкой смеси от состава жидкости  $T_k = f(x_2)$ . *Кривая пара* отражает зависимость температуры кипения жидкости от состава равновесного с ней пара  $T_k = f(x'_2)$ .

Эти две кривые разделяют поле диаграммы на три области. Область ниже кривой жидкости – область жидкости. Область выше кривой пара кривой пара – сухой ненасыщенный пар. Область между кривыми соответствует гетерогенной области, состоящей из жидкости и насыщенного пара. Состав летучей смеси соответствует точке  $C$ , а пара – точке  $D$  при данной температуре кипения летучей смеси.

Соотношения между  $p - N(x)$  и  $T - N(x)$ -диаграммами видно из объемной  $p-T-N$  диаграммы (рис. 3).

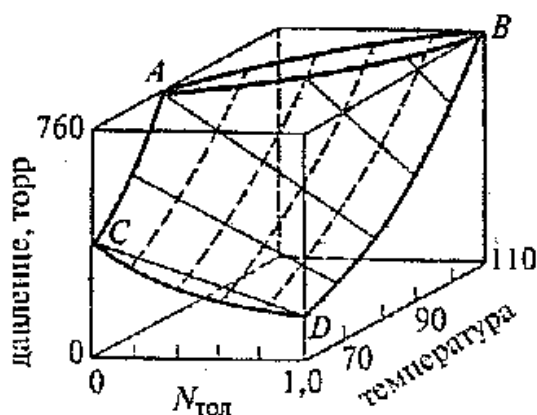


Рис.3. Часть трехмерной  $p$ - $T$ - $N$  – диаграммы для системы бензол – толуол

Переднее сечение этой диаграммы показано на рис. 1, верхнее – на рис.2. Кривая  $BD$  на правой грани представляет зависимость давления пара от температуры для жидкости  $B$ . Кривая  $AC$  на левой грани дает аналогичную зависимость для жидкости  $A$ .

Верхняя искривленная поверхность внутри изображенного параллелепипеда показывает давление пара в зависимости от температуры и состава жидкости. Выше нее находится область существования жидкости. Нижняя поверхность, на которой нанесены пунктирные линии, показывает состав равновесного пара при выбранных  $p$  и  $T$ . Ниже нее располагается область существования пара. Между поверхностями жидкости и пара находится область условий, отвечающих равновесному сосуществованию раствора и пара.

На различиях в составах раствора и равновесного с ним пара основан метод разделения смесей посредством перегонки и ректификации.

В соответствии с диаграммой температура кипения – состав (рис. 2), частичное испарение раствора приводит к разделению смеси на две фракции – пар, обогащенный более летучим компонентом, и жидкость, обогащенную менее летучим компонентом. Если жидкость отделить от пара и опять частично испарить, то жидкий остаток еще сильнее обогатится менее летучим компонентом. Повторяя такие операции, можно получить *практически чистый менее летучий компонент*. Аналогично, проводя частичную конденсацию пара и отбрасывая жидкость, *практически чистый более летучий компонент*.

Такой способ называется *простой перегонкой*. Очевидный его недостаток заключается в отбрасывании пара, в котором постепенно содержание менее летучего компонента становится выше, чем в обогащенных жидких фракциях на начальных стадиях. Если этот пар конденсировать и присоединять к жидким фракциям предыдущих стадий, которые имеют такой же состав, то получится большой выигрыш в количестве получаемого чистого вещества. Этот процесс реализуется в ректификационных колоннах. Способ называется *ректификацией*.

Закон равновесия фаз при постоянном давлении для двухкомпонентной летучей смеси выражается уравнением Гиббса:

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi. \quad (15)$$

Рассмотрим процесс нагревания при постоянном давлении летучей смеси с неограниченной взаимной растворимостью компонентов, характеризуемой фигуративной точкой  $M$  (рис. 4). *Фигуративной точкой* называется любая точка на диаграмме, характеризующая температуру и состав системы в целом. В точке  $M$  имеем одну фазу – жидкую летучую смесь ( $\Phi = 1$ ;  $C = 2$ ). При температуре  $T_1$  в фигуративной точке  $1$  (состав  $y_M$ ) давление пара летучей смеси достигает внешнего давления, жидкость закипает, и появляются первые пузырьки пара, характеризуемые точкой  $1'$  ( $y'_1$ ). При этом система уже состоит из двух фаз ( $\Phi = 2$ ,  $C = 1$ ).

Поскольку содержание 2-го компонента в паре больше по сравнению с раствором ( $y'_1 > y_M$ ), то в процессе кипения и образования пара содержание его в растворе уменьшается, а температура кипения повышается.

При температуре  $T_2$  состав двухфазной системы характеризуется фигуративной точкой  $O$ , состав жидкости – точкой  $2$  ( $y_2$ ), а пара – точкой  $2'$  ( $y'_2$ ). Количество летучей смеси  $m_1$  и пара  $m_2$  в системе, описываемой фигуративной точкой  $O$ , может быть определено *поправу рычага*:

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{O2}{2'O} = \frac{y_M - y_2}{y'_2 - y_M} \quad (16)$$

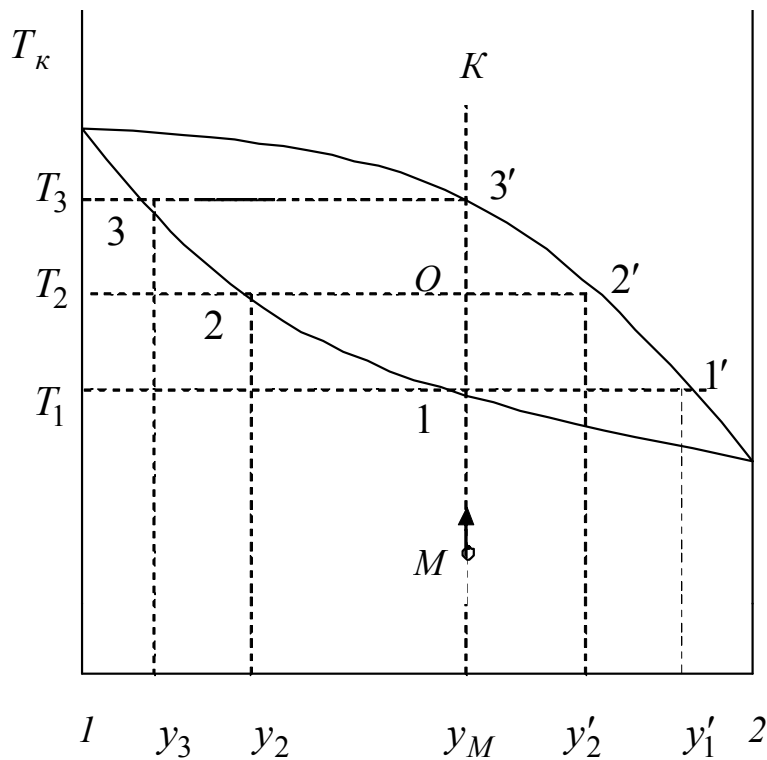


Рис. 4. Диаграмма состояния жидкой летучей смеси с неограниченной взаимной растворимостью компонентов

При температуре  $T_3$  система представлена фигуративной точкой  $3'$ , означающей, что состав пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, равен исходному составу взятой жидкости, т.е. составу  $y_M$ . При этой температуре испаряются последние остатки летучей смеси, состав которой представлен точкой  $3$  ( $y_3$ ). При температуре выше  $T_3$ , например в фигуративной точке  $K$ , система состоит из одного пара ( $\Phi = 1$ ) того же состава  $y_M$ , что и исходная смесь.

### 3. Описание оборудования

Для определения температуры кипения жидкости используют установку для перегонки жидкостей, состоящую из колбы, в которую наливают исследуемую жидкость, колбы для перегонки, термометра, холодильника, аллонжа, приемной колбы. Описание установки дано в [1, с. 98].

Для определения показателя преломления жидкости используют рефрактометр тира "РЛ". Правила работы на рефрактометре находят-

ся на рабочем месте. Для работы также нужны 2 пипетки объемом  $5 \text{ см}^3$ , пробирки с пробками (8 шт.).

#### 4. Техника безопасности

При выполнении работы следует соблюдать общие правила работы в химической лаборатории. Инструкция ИОТ РО–06–02–2006.

#### 5. Последовательность выполнения работы

Для построения диаграммы "состав – температура кипения" следует приготовить двухкомпонентные жидкие смеси из двух органических жидкостей *A* и *B* различного состава (таблица 1). Выбирают один вариант смеси *A* и *B*. В данной работе это вариант 1, где *A* –  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (ацетон), а *B* –  $\text{CCl}_4$  (четырёххлористый углерод).

Таблица 1

Вариант	<i>A</i>	<i>B</i>
1	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\text{CCl}_4$
2	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CHCl}_3$
3	$\text{CCl}_4$	$\text{CHCl}_3$

Варианты различного состава смесей в объемных процентах дает преподаватель. Для смеси, где *A* –  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  и *B* –  $\text{CCl}_4$ , лучше использовать составы, приведенные в табл. 2. Общий объем смеси составляет  $5 \text{ см}^3$ . Рассчитать объемы в  $\text{см}^3$  каждого компонента по объемным процентам для приготовления смесей указанного состава и записать их в табл. 2.

Таблица 2

Номер смеси	Объем смеси, об.%		Объем смеси, мл	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
1	40	60		
2	30	70		
3	20	80		
4	10	90		

Пипеткой отобрать рассчитанные объемы веществ и каждую смесь аккуратно поместить в пробирки с пробками.

Вылить первую смесь в колбу для перегонки. Во избежание перегрева жидкости и обеспечения равномерного кипения, в перегонной колбе должны быть мелкие кусочки неглазированного фарфора.

Закрывать колбу пробкой с термометром, соединить перегонную колбу с холодильником, в котором циркулирует вода. Развернуть аллонж открытым концом вверх. Колбу нагревать на водяной бане (термостойкий стакан с водой, поставленный на плитку). После того как жидкость закипит, аллонж на холодильнике повернуть в положение для сбора конденсата, т.е. открытым концом вниз, и в заранее подготовленную сухую пробирку отобрать 5-10 капель конденсата, пробирку сразу закрыть пробкой. В момент отбора конденсата записать (табл. 3) температуру кипения смеси.

Аллонж развернуть открытым концом вверх. Нагревание прекратить, перегонную колбу вынуть из установки, остатки смеси вылить в банку для слива. Слить и из аллонжа остатки конденсата. Аналогично провести опыты с остальными тремя смесями.

Измерить показатель преломления чистых веществ  $n_A$  и  $n_B$  и 4-х собранных конденсатов ( $n$ ) на рефрактометре, результаты записать в табл. 3. Призму рефрактометра перед каждым измерением осторожно осушать фильтровальной бумагой.

Показатель преломления чистых жидкостей линейно зависит от состава смеси, поэтому график зависимости показателя преломления от состава смеси можно построить по двум точкам, показателям преломления чистых веществ А и В.

Таблица 3

Номер смеси	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Показатель преломления			Молярные проценты, %			
					жидкой смеси $x_i$		пара (дистиллята) $x'_i$	
		$n_A$	$n_B$	$n$	$A$	$B$	$A$	$B$
1								
2								
3								
4								

**Так как на диаграммах равновесия системы "жидкость – пар" состав обычно выражается не в объемных, а в молярных процентах, то необходимо объемные проценты пересчитать в молярные.**

*6.1. Перевод объемных процентов в молярные, вывод расчетного уравнения.*

Молярные проценты компонентов определяют по уравнениям

$$x_A(\%) = \frac{n_A}{n_A + n_B} \cdot 100; \quad x_B(\%) = \frac{n_B}{n_A + n_B} \cdot 100, \quad (17)$$

где  $n_A, n_B$  – число молей компонентов  $A$  и  $B$ .

Число молей определяется из соотношений

$$n_A = \frac{v_A}{V_A}; \quad n_B = \frac{v_B}{V_B}, \quad (18)$$

где  $v_A, v_B$  – объемы компонентов  $A$  и  $B$  в смеси,  $\text{см}^3$ ;  $V_A, V_B$  – молярные объемы компонентов  $A$  и  $B$  в чистом виде,  $\text{см}^3$ .

Молярные объемы рассчитываются по уравнениям

$$V_A = \frac{M_A}{\rho_A}; \quad V_B = \frac{M_B}{\rho_B}, \quad (19)$$

где  $M_A, M_B$  – молярные массы компонентов  $A$  и  $B$ , г/моль;  $\rho_A, \rho_B$  – плотности компонентов  $A$  и  $B$ , г/ $\text{см}^3$ .

Так как

$$x_A(\%) = 100 - x_B,$$

то достаточно по формулам определить только  $x_B(\%)$ .

После подстановки в уравнение (17) уравнения (19)

$$x_B(\%) = \frac{\frac{v_B}{V_B}}{\frac{v_A}{V_A} + \frac{v_B}{V_B}} \cdot 100. \quad (20)$$

Подставим соотношения (19) в уравнение (20) и после преобразования получим **расчетное уравнение** для  $x_B(\%)$ :

$$x_B(\%) = \frac{v_B \rho_B M_B}{v_A \rho_A M_A + v_B \rho_B M_B} \cdot 100. \quad (21)$$

Результаты расчетов  $x_B(\%)$  и  $x_A(\%)$  заносят в табл. 3.

## 6.2. Построение диаграммы "температура кипения – состав"

Эту диаграмму необходимо поместить под калибровочным графиком  $n = f$  (состав) (рис. 4).

По показателям преломления чистых жидких компонентов  $n_A$  и  $n_B$  строят калибровочный график зависимости показателя преломления от состава (линейная зависимость), выраженного в молярных процентах, по двум точкам.



Для построения диаграммы "температура кипения – состав" на оси абсцисс откладывают состав смеси в молярных процентах, а на оси ординат – температуру кипения чистых жидкостей  $t_{кА}$  и  $t_{кВ}$  и исследуемых смесей в градусах Цельсия. На оси абсцисс находят значение состава исходной жидкости (в нашем примере это 80 мол.% компонента  $A$  и 20 мол.% компонента  $B$ ). На оси ординат отмечают температуру кипения этой смеси ( $t_{кi}$ ) и проводят изотерму, параллельную оси абсцисс.

От точки состава жидкой смеси восстанавливают перпендикуляр до пересечения с изотермой, получают точку  $a_i$  (точку, лежащую на кривой жидкости). Точка  $a_i$  характеризует состав жидкой смеси, которая начинает кипеть при температуре  $t_{кi}$ .

Затем на калибровочном графике  $n = f$  (состав) на оси ординат находят значение показателя преломления конденсата, полученного при кипении данной жидкости, проводят через эту точку линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с калибровочной прямой  $n_A n_B$  (точка  $c_i$ ).

Из точки  $c_i$  опускают перпендикуляр на ось абсцисс, где определяют состав конденсата в молярных процентах, полученные данные заносят в табл. 3

Дистиллят получен при конденсации пара, т.е. состав дистиллята соответствует составу первых пузырьков пара при кипении смеси.

Опуская перпендикуляр от точки  $c_i$  вниз до пересечения с изотермой  $t_{кi}$ , получают лежащую на кривой пара точку  $b_i$ , характеризующую на диаграмме состав пара. Видно, что в паре больше летучего компонента  $A$ , имеющего температуру кипения меньше, чем компонент  $B$ . Линия  $b_i a_i$  – нода – соединяет составы равновесных фаз (пара и жидкости).

Аналогично обрабатывают остальные смеси. Затем соединяют плавной линией точки, соответствующие кривой жидкости ( $a_i$ ), и точки, соответствующие кривой пара ( $b_i$ ). На диаграмме получают две кривые: кривую жидкости и кривую пара.

Зависимость показателя преломления от состава смеси.

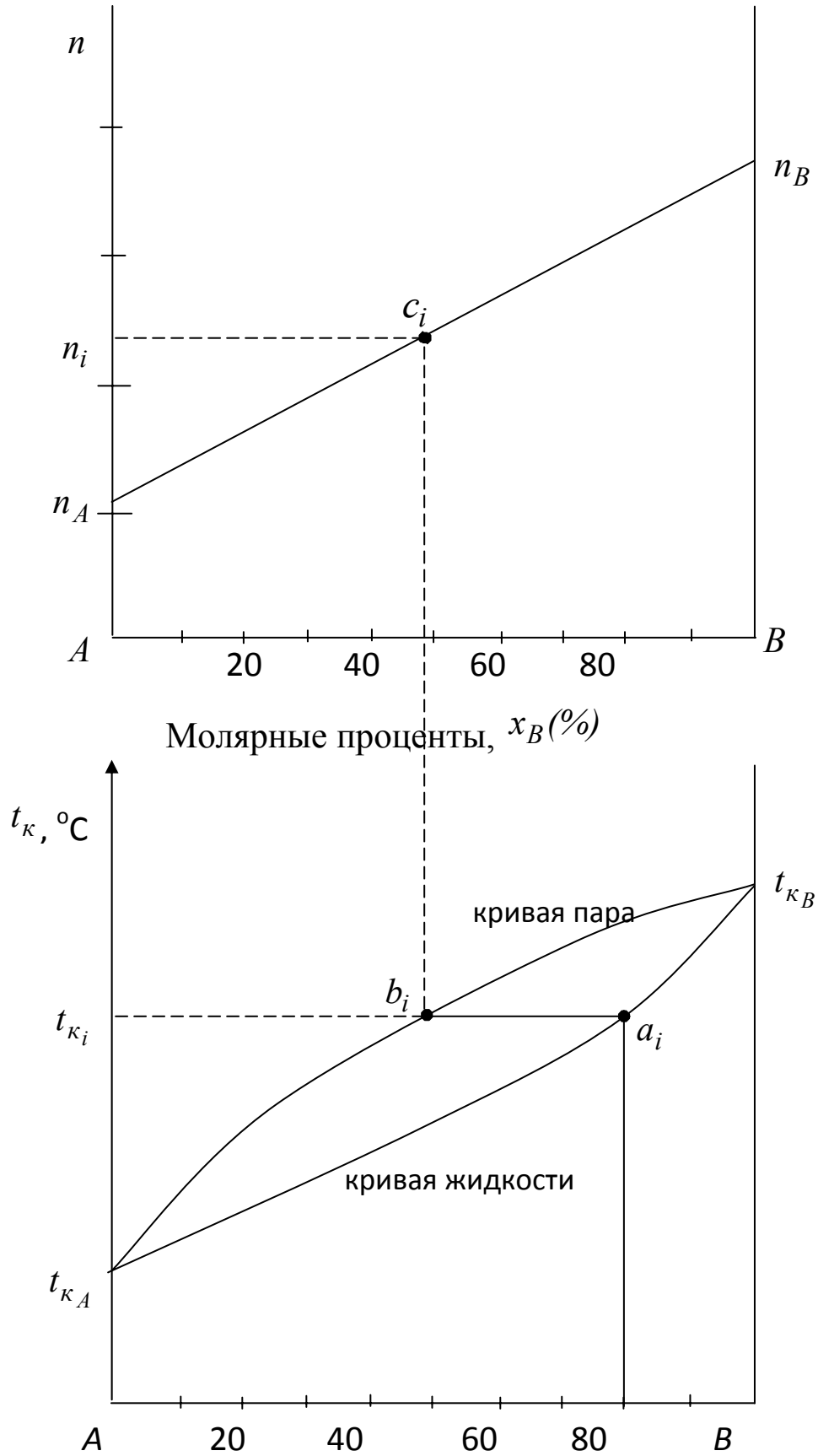


Рис.4. Диаграмма "температура кипения – состав"

### **7. Требования к отчету.**

Отчет должен содержать: название работы; цель работы; формулы и расчеты; экспериментальные данные; калибровочную кривую и диаграмму "температура кипения – состав"; описание диаграммы; вывод.

### **8. Контрольные вопросы**

1. Растворы и способы выражения состава растворов.
2. Идеальные растворы. Закон Рауля.
3. Зависимость давления пара над идеальным раствором от состава раствора.
4. Диаграмма "температура кипения – состав".
5. Закон Коновалова.
6. Простая перегонка и правило рычага.

[Перейти к оглавлению](#)

## **Лабораторная работа №4 ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**

### **1. Цель работы**

Ознакомиться с методом абсолютного концентрирования микроколичеств вещества, который позволяет провести определение компонента в количествах, меньших порога чувствительности метода.

### **2. Теоретические положения**

#### **2.1. Процесс концентрирования и его характеристики**

*Концентрирование* – операция, в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

При концентрировании вещества, присутствующего в малом количестве, его либо собирают в малом объёме или массе (*абсолютное концентрирование*), либо отделяют от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента повышается (*относительное концентрирование*). Применяя концентрирование, можно определить исчезающе малые количества примесей при помощи не очень чувствительных методов.

При абсолютном концентрировании определяемое вещество из достаточно большого объёма, где оно содержится в микров количествах, переводят в малый объём раствора методами сорбции (хроматографии), осаждения и соосаждения органическими и неорганическими осадителями. Кроме того, можно использовать электролитическое накопление электролизом, цементацию, экстрагирование, отгонку летучих веществ.

Объём, при котором содержание микрокомпонентов в концентрате будет соответствовать чувствительности метода анализа, устанавливается заранее в эксперименте с известными концентрациями определяемого компонента. Например, содержание ионов некоторых металлов в природных водах составляет 1 мкг/л. Для фотометрического определения этих ионов требуется концентрация не менее 100 мкг/л. Следовательно, необходимо перевести определяемые ионы из 1 л исходного раствора в раствор, объёмом 10 мл, т. е. повысить концентрацию ионов в 100 раз.

При описании концентрирования используют следующие количественные характеристики:

– *степень извлечения*

$$R = \frac{m}{m^0}; \quad (1)$$

– *коэффициент концентрирования*

$$K = \frac{m}{m_M} \cdot \frac{m_M^0}{m^0}, \quad (2)$$

где  $m$  и  $m^0$  – масса микрокомпонента в концентрате и образце соответственно, мг;  $m_M^0$  и  $m_M$  – масса матрицы до и после концентрирования соответственно, мг.

В аналитической химии матрицей в образце считается всё, что не является определяемым компонентом, т. е. состав пробы без определяемого компонента.

В сорбционных методах концентрирования наибольшее распространение получил ионный обмен. Для концентрирования этим способом чаще всего используют органические синтетические иониты или неорганические ионообменные материалы.

## **2.2. Основные характеристики ионообменной элюентной колоночной хроматографии**

*Ионообменная хроматография (ИОХ)* является одним из вариантов жидкостно-жидкостной хроматографии, *механизмом разделения* в котором является *химическая реакция ионного обмена*. Неподвижной фазой (НФ) в ИОХ является жидкость в порах или капиллярных каналах набухшего специфического сорбента, называемого *ионообменником или ионитом*

Ионит – это сорбент, состоящий из высокомолекулярной основы с пространственной решетчатой структурой и закрепленными на ней ионогенными функциональными группами. При контакте с водой или растворами происходит набухание структуры, а функциональные группы обмениваются своими подвижными ионами с ионами раствора. Ионный обмен является химической реакцией, протекающей в гетерогенной системе: твердый (набухший) ионит – раствор. Поэтому механизм сорбции на ионитах называют *хемосорбцией*.

Ионогенные функциональные группы состоят из неподвижных, фиксированных ионов – остатков кислот, оснований и связанных с ними гетерополярной связью подвижных противоионов.

Различают синтетические иониты, которые называют *ионообменными смолами (ИОС)*, и природные иониты.

Матрицами, каркасами в ИОС чаще всего являются сшитые сополимеры с пространственной структурой, например, стирол – дивинилбензолы. Трехмерные высокомолекулярные структуры ионитов получают тремя способами: полимераналогичными превращениями сшитых сополимеров, полимеризацией и поликонденсацией соединений, имеющих ионогенные группы.

В зависимости от количества сшивающего агента (дивинилбензола) в зернах ИОС формируется более или менее проницаемая пространственная структура. Степень сшивания выражается массовым содержанием сшивающего агента. Например, марка КУ-2-8 расшифровывается: катионит универсальный, сульфокислотный; 2 – основа матрицы стирол-дивинилбензольная, 8 – процент сшивки, т. е. в макромолекуле 8% дивинилбензола.

Перед использованием ионообменные смолы выдерживают в растворителе для набухания. Под *набуханием* ионообменника понимают увеличение его объёма вследствие поглощения растворителя.

При высушивании объём ионообменника снова уменьшается. Степень набухания зависит от жёсткости (степени сшивки) его матрицы.

В зависимости от природы функциональных групп различают четыре класса ИОС.

1. *Сильнокислотные катиониты* с сульфогруппами  $-\text{SO}_3^-$  (КУ-2, КУ-23, СДВ, СБС, КУ-1 и др.) и с остатком фосфорной кислоты  $-\text{PO}_3^-$  (КФ-2, КФ-11).

2. *Слабокислотные катиониты* с карбоксильными группами  $-\text{COO}^-$  (КБ-1, КБ-4 и др.).

3. *Сильноосновные (высокоосновные) аниониты*, имеющие в качестве функциональных групп четвертичные аммониевые группы  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  (АВ-16, АВ-17, АВ-18 и др.).

4. *Слабоосновные аниониты* в качестве функциональных групп содержат аминогруппы разной степени замещения:  $-\text{NH}_2^+$ ,  $=\text{NH}^+$ ,  $\equiv\text{N}^+$  (АН-2Ф, АН-1, АН-23), ЭДЭ-10П – пористая со слабоосновными и сильноосновными группами.

Например,  $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{H}^+$  – сильнокислотный катионит с сильнокислотной функциональной группой  $-\text{SO}_3^-$ , закрепленной в структуре инертной высокомолекулярной матрицы R, и ионом  $\text{H}^+$ , в качестве подвижного противоиона, способного к обмену на катион раствора подвижной фазы (ПФ).

$\text{R}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$  – сильноосновный анионит с функциональной группой  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ , т. е. остаток четвертичного аммониевого основания, и легкоподвижным ионом  $\text{OH}^-$ , способным обмениваться на анионы раствора ПФ.

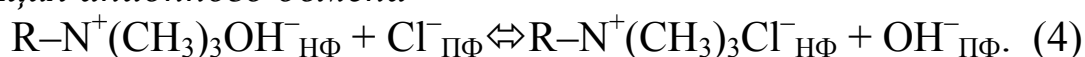
Иониты, содержащие в структуре и катионообменные и анионообменные группы, называются *амфолитами*.

$\text{R}-\text{SO}_3^-\text{H}^+$  и  $\text{R}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$  – рабочие формы ионитов, которые при насыщении ионами из растворов переходят в солевые  $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{Kt}^+$ ,  $\text{R}-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{An}^-$ , где  $\text{Kt}^+$  и  $\text{An}^-$  – соответственно катионы и анионы, сорбированные ионитами из контактируемых с ними растворов в результате реакций ионного обмена:

– реакция катионного обмена



– реакция анионного обмена



После извлечения ионов из раствора ионитами последние регенерируют, переводя в рабочую форму растворами кислот (катиониты)

и гидроксидов (аниониты), и снова используют для сорбции ионов из раствора. Процесс сорбции – десорбции (регенерации) называется циклом. На одной и той же порции ионита можно провести более 100 циклов ионного обмена.

Выше перечисленные иониты являются синтетическими органическими, но существуют и природные катиониты, например, цеолиты и аниониты (апатит). Для специальных целей разделения с помощью ионного обмена применяют гидратированные окислы циркония, олова, аммонийные соли гетерополикислот и гексацианоферраты, а также оксиды кремния (силикагель), сульфат меди и др.

Подвижными фазами (ПФ) в ИОХ служат растворы электролитов разной концентрации (кислоты, основания, соли, буферные растворы).

Разделяемые вещества вводят в колонку чаще всего в виде раствора. При движении по колонке в ней многократно повторяются процессы сорбции – десорбции ионного обмена, за счет чего зоны компонентов, обладающих большим сродством к фиксированным функциональным группам, отстают от зон компонентов с меньшим сродством.

Важной количественной характеристикой ионитов, определяющих их сорбционную способность, является число функциональных групп, участвующих в обмене ионами, приходящееся на единицу массы или объема ИОС. Эта величина называется *полной статической обменной ёмкостью* (ПСОЕ) и определяется путем контакта в статических условиях навески ИОС с определенным объемом раствора, содержащего сорбируемый ион. Для разных марок ионообменных смол величина ПСОЕ находится в пределах от 1 до 10 ммоль  $H^+$ /г сухого ионита. Ёмкость ионообменника можно охарактеризовать и применительно к его набухшему состоянию. В этом случае используют *удельную объёмную ёмкость*. Её величина обычно составляет 1–2 ммоль/мл набухшего ионообменника.

Наряду с ПСОЕ ёмкость ионитов характеризуется другой величиной, называемой *рабочей* или *динамической обменной ёмкостью* (ДОЕ). ДОЕ – ёмкость ионитов, определяемая в динамических условиях по количеству поглощенных ионов до появления их в фильтрате (элюенте) на выходе из колонки при заданных условиях работы колонки. Этот процесс имитирует работу ионита в производственных условиях его эксплуатации. Эффективность работы слоя ионита в динамических условиях характеризуют также величиной *полной динамической ёмкости* (ПДОЕ), показывающей количество поглощенных

в данных условиях элюирования ионов до полного насыщения слоя. ПСОЕ и ПДОЕ не совпадают, так как первая характеризует общее количество подвижных ионов в ионите, а вторая – количество противоионов, способных удерживаться ионитом в данных условиях элюирования.

ДОЕ и ПДОЕ зависят от скорости элюирования, параметров слоя (высоты, размера поперечного сечения, гранулометрии), концентрации ионов в пропускаемом растворе, ионной силы раствора. На обменную ёмкость слабокислотных и слабоосновных ионитов влияет также величина рН.

Показатели ёмкости для выпускаемых промышленностью марок регламентируются в ГОСТ.

При проведении процесса ионного обмена между раствором и ионитом устанавливается равновесие, которое можно описать константой равновесия ионного обмена  $K_{A/B}$ . В общем виде для реакции ионного обмена  $RA^* + B = RB^* + A$  константа равновесия запишется

$$K_{A/B} = \frac{a_B^* \cdot a_A}{a_B \cdot a_A^*}, \quad (5)$$

где  $a_A$  и  $a_B$  – активности ионов в растворе;  $a_A^*$  и  $a_B^*$  – активности ионов в ионите.

Если использовать вместо активностей равновесные концентрации ионов, то  $K_{A/B}$  – называют *коэффициентом селективности* или *кажущейся константой ионного обмена*

$$K_{A/B} = \frac{C_B^* \cdot C_A}{C_B \cdot C_A^*}, \quad (6)$$

$$K_{A/B} = \frac{K_{B/B^*}}{K_{A/A^*}}, \quad (7)$$

где  $C_B$ ,  $C_A$ ,  $C_B^*$ ,  $C_A^*$  – равновесные концентрации (молярные, моляльные) ионов в растворе и фазе ионита соответственно;  $K_{B/B^*}$  и  $K_{A/A^*}$  – коэффициенты распределения ионов в неподвижной фазе ионита и в подвижной фазе – растворе.

Чем выше величина  $K_{A/B}$ , тем выше селективность ионита по отношению к иону В, т. е. при установлении равновесия иона В должно быть больше в фазе ионита, а иона А больше в растворе. В этом случае ионит обладает избирательностью по отношению к иону В.

В статических условиях приводят в контакт порцию ионита с определенным объемом раствора и перемешивают смесь.



$K_{A/A^*}$  или  $K_{B/B^*}$  носит название *массового коэффициента распределения* ( $D_g$ )

$D_g$  рассчитывается по формуле

$$D_g = Q_{НФ}/Q_{ПФ}, \quad (8)$$

где  $Q_{НФ}$  – количество компонента на грамм НФ;  $Q_{ПФ}$  – количество компонента в одном миллилитре ПФ.

При сорбции иона в динамических условиях используют объёмный коэффициент распределения ( $D_v$ ), который рассчитывают по фор

$$D_v = Q_{НФ}/Q_{ПФ}, \quad (9)$$

где  $Q_{НФ}$  – количество компонента в одном миллилитре слоя НФ;  $Q_{ПФ}$  – количество компонента в одном миллилитре ПФ.

Разные иониты обладают присущей им селективностью по отношению к определённым ионам, так же как и разные ионы по отношению к одному и тому же иониту обладают разной способностью к сорбции. При оценке селективности экспериментально установлены общие закономерности:

а) в области низких концентраций при комнатной температуре селективность ионита в водных растворах возрастает с увеличением заряда иона;

б) сродство ионита к многовалентным ионам уменьшается с ростом их концентрации;

в) сродство к иониту у ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса негидратированного иона;

г) в первую очередь ионный обмен происходит с ионами больших размеров, например, с комплексами, содержащими органические лиганды;

д) с увеличением степени сшивки ионита его селективность возрастает и достигает максимума при сшивке 15 %.

При ионообменном хроматографическом разделении необходимо знать  $V_{max}$ , т. е. объём элюирующего раствора для полного извлечения компонента из НФ.

Эта величина рассчитывается по формуле

$$V_{max} = D_g \cdot m, \quad (10)$$

где  $D_g$  – массовый коэффициент распределения;  $m$  – масса ионита в колонке.

Селективность разделения двух компонентов определяется фактором разделения  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{V_{\max 2}}{V_{\max 1}}. \quad (11)$$

Другая величина, описывающая процесс разделения, называется *константой элюирования*  $E$ . Она связана с объемным коэффициентом распределения  $D_V$  соотношением

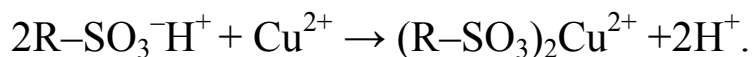
$$E = L / (i + D_V), \quad (12)$$

где  $L$  – высота зоны компонента после заполнения колонки объемом в  $V$  миллилитров элюирующего раствора, см;  $i$  – доля растворителя в слое ионита.

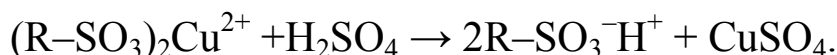
Два иона разделяются количественно, если  $E_2 - E_1 > 0$ . При этом  $E_2$  – константа элюирования первых следов второго иона, а  $E_1$  – константа элюирования последних следов первого иона.

### 3. Содержание работы

Для концентрирования ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  разбавленный исходный раствор с содержанием ионов 0,1–0,2 мг/мл пропускают через слой сильнокислотного катионита в  $\text{H}^+$ -форме. За счёт ионного обмена и сродства катионита к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  происходит сорбция ионов катионитом



При десорбции небольшим объёмом 1М серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит обратная реакция за счёт избытка ионов  $\text{H}^+$ :



В результате уменьшения объёма по сравнению с исходным раствором в концентрате после десорбции повышается концентрация ионов при сохранении их количества, если сорбция и десорбция прошли количественно.

В фильтрате (концентрате после десорбции) определяют количество ионов меди фотометрически в виде аммиаката методом сравнения, а также рассчитывают количественные характеристики процесса концентрирования.

### 4. Оборудование и реактивы

1. Хроматографическая колонка с катионитом КУ-2-8.
2. Колбы мерные вместимостью 250, 100, 50 см<sup>3</sup>.
3. Пипетки вместимостью 10, 5 см<sup>3</sup>.
4. Колбы конические вместимостью 250 см<sup>3</sup>, 2 шт.

5. Цилиндр измерительный на 15–25 см<sup>3</sup>.
6. Серная кислота, раствор с концентрацией 1М.
7. Аммиак, 15 %-ный раствор.
8. Раствор CuSO<sub>4</sub> концентрацией 2 мг/мл.

### **5. Порядок выполнения работы**

1. Подготовка катионита.

Через слой катионита в колонке пропустить 25 см<sup>3</sup> раствора 1М серной кислоты со скоростью 5 см<sup>3</sup>/мин (2 капли в секунду), собирая фильтрат в коническую колбу. Затем слой катионита отмыть 50–70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды с той же скоростью, собирая фильтрат в ту же коническую колбу. Промывание вести до рН≈4 в последних порциях фильтрата, капая несколько капель фильтрата на полоску индикаторной бумаги. По окончании отмывки над слоем катионита оставить 1 см<sup>3</sup> жидкости, закрыть кран колонки. Фильтрат вылить, колбу промыть.

2. Проведение процесса концентрирования ионов меди.

Получить в препаративной в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup> контрольный раствор для проведения концентрирования и разбавить его до метки дистиллированной водой. Раствор перемешать. Используя стеклянный стаканчик, налить в колонку первую порцию объёмом 25 см<sup>3</sup> контрольного раствора. Под колонку поставить коническую колбу, открыть кран и установить скорость пропускания раствора 5 см<sup>3</sup>/мин. С такой скоростью пропустить весь контрольный раствор. В конце сорбции оставить над ионитом 1 см<sup>3</sup> контрольного задания. Налить в колонку 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и пропустить через ионит, оставив в конце также 1 см<sup>3</sup> над ионитом.

3. Проведение процесса десорбции ионов меди.

Под колонку поставить мерную колбу на 100 см<sup>3</sup>. Заполнить колонку 1М раствором серной кислоты, открыть кран и пропускать кислоту со скоростью 5 см<sup>3</sup>/мин до отметки на мерной колбе (100 см<sup>3</sup>).

4. Определение количества меди в фильтрате.

Количественное определение меди (II) проводится фотометрированием в виде аммиаката меди по методу сравнения со стандартным раствором.

Из мерной колбы с концентратом отобрать аликвоту 5 см<sup>3</sup> в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавить в неё с помощью цилиндра 15 см<sup>3</sup> 15 %-ного раствора аммиака, закрыть колбу пробкой,

перемешать содержимое и оставить на 5–7 минут для завершения реакции образования аммиаката меди.

В чистую мерную колбу на 50 см<sup>3</sup> отобрать аликвоту 5 см<sup>3</sup> раствора соли меди с концентрацией  $C_{ст} = 1$  мг/см<sup>3</sup>, добавить в неё с помощью цилиндра 15 см<sup>3</sup> 15 %-ного раствора аммиака, закрыть колбу пробкой, перемешать содержимое и тоже оставить на 5–7 минут.

После завершения выдержки содержимое обеих колб довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Фотометрирование провести на спектрофотометре КФК или Spеsol-21. Измерить оптическую плотность приготовленных растворов по отношению к воде на длине волны 640 нм. Измерения провести три раза, записать средние значения оптической плотности для стандартного раствора  $E_{ст}$  и для раствора-концентрата  $E_x$ .

### **6. Обработка результатов**

1. Расчёт количества ионов меди в растворе-концентрате.

Концентрацию ионов меди (мг/см<sup>3</sup>) в растворе-концентрате рассчитать по формуле

$$C = \frac{E_x}{E_{ст}} \cdot C_{ст}.$$

Рассчитать количество ионов меди (мг) в растворе-концентрате и концентрацию исходного контрольного раствора (мг/см<sup>3</sup>).

2. По полученным результатам и данным истинного содержания меди, взятым у преподавателя, рассчитать характеристики процесса концентрирования – степень извлечения и коэффициент концентрирования по формулам (1)

### **7. Требования к отчету**

Отчет должен содержать: название работы; цель работы; формулы и расчеты; экспериментальные данные; выводы.

### **8. Контрольные вопросы**

1. Что такое ионообменная хроматография, ее практическое применение?

2. Порядок выполнения работы.

[Перейти к оглавлению](#)

## Лабораторная работа № 6 КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

### 1. Цель и содержание работы

В данной работе изучается коагуляция коллоидных растворов электролитами, проводится определение порога коагуляции электролита и защитного числа стабилизатора.

### 2. Теоретические положения

Устойчивость дисперсных систем подразделяют на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы и устойчивость к агрегации ее частиц. Способность системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по объему дисперсной среды называется *седиментационной устойчивостью* системы. Способность системы сохранять дисперсность, т.е. размер частиц во времени, называется *агрегативной устойчивостью*.

Большинство дисперсных систем обладает избытком свободной поверхностной энергии, и поэтому в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц, приводящие к снижению поверхностной энергии за счёт уменьшения удельной поверхности. Процесс укрупнения частиц дисперсной фазы за счёт их слипания называется *коагуляцией*. Коагуляция приводит к потере агрегативной устойчивости системы. Коагуляция может быть вызвана различными причинами: изменением температуры, добавкой электролита и т.д.

Особенно чувствительны золи к действию электролитов. Добавление электролита в золь приводит к сжатию диффузной части двойного электрического слоя, уменьшению электростатических сил отталкивания между частицами золя, что способствует их слипанию. Существуют правила коагуляции электролитами.

1. Добавка любого электролита в золь вызывает коагуляцию.
2. Коагулирующая способность электролита характеризуется порогом коагуляции. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию 1 литра золя, называется *порогом коагуляции*  $C_k$ .
3. Коагулирующим ионом электролита является ион, имеющий заряд, противоположный заряду коллоидной частицы.
4. Чем больше валентность коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность.

5. Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением их радиуса.

Для предотвращения коагуляции и защиты золь от коагулирующего действия электролитов применяют высокомолекулярные соединения (ВМС) и коллоидные поверхностно-активные вещества (ПАВ) (белки, мыла, крахмал, желатин). Их стабилизирующее действие основано на образовании на поверхности частиц дисперсной фазы адсорбционных гелеобразных плёнок, препятствующих слипанию частиц. Стабилизирующее действие ВМС и ПАВ характеризуется *защитным числом*  $S$ , т.е. минимальной массой вещества, необходимой для защиты 1 литра золя от коагуляции при введении раствора электролита *пороговой концентрации*  $C_k$ .

Изменение дисперсности (размеров частиц) в результате коагуляции можно обнаружить по изменению оптических свойств золь. Для них характерны такие оптические свойства, как рассеивание и поглощение света. Интенсивность светорассеяния зависит от размеров частиц. С увеличением размеров частиц при коагуляции увеличивается интенсивность рассеивания света; когда размеры частиц становятся соизмеримы с длиной волны падающего света, интенсивность светорассеяния начинает уменьшаться. Интенсивность рассеянного света определяется по уравнению Рэлея

$$J_p = J_0 K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}, \quad (1)$$

где  $J_0$  – интенсивность падающего света;  $J_p$  – интенсивность рассеянного света;  $\nu$  – число частиц в единице объёма;  $V$  – объём частиц;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $K$  – константа.

**Отношение интенсивности рассеянного к интенсивности падающего света называется мутностью  $\tau$**

$$\tau = \frac{J_p}{J_0} = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}. \quad (2)$$

Мутность характеризует способность системы рассеивать свет. Поглощение световых лучей дисперсной системой подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера

$$J_n = J_0 e^{-kcl}, \quad (3)$$

где  $J_n$  – интенсивность прошедшего через золь света;  $J_0$  – интенсивность падающего света.

Логарифмируя уравнение (3), получим

$$\ln J_0 / J_n = kcl. \quad (4)$$

Величина  $\ln \frac{J_0}{J_n}$  называется оптической плотностью  $D$ .

$$D = \ln \frac{J_0}{J_n} = kcl. \quad (5)$$

Для золь характерно и поглощение, и рассеивание света, поэтому коэффициент  $k$  в уравнениях (3) – (5) учитывает также рассеивание света (мутность системы).

При коагуляции золь увеличение размеров частиц приводит к увеличению мутности раствора и увеличению его оптической плотности. Измеряя оптическую плотность растворов при введении в них электролита, можно определить порог коагуляции.

### ***3. Описание оборудования***

Для проведения работы необходимы: фотометр КФК-3, 10 пробирок ёмкостью 20 см<sup>3</sup>, пипетки, 2%-ный раствор хлорида железа (III), 0,00125М раствор сульфата натрия, 0,5М раствор ацетата натрия, 0,01%-ный раствор желатина.

Прибор КФК–3 позволяет определить оптическую плотность растворов.

### ***4. Техника безопасности***

При выполнении работ необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории, правила работы с электрооборудованием (Инструкцию 1) .

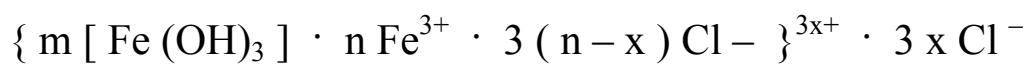
### ***5. Порядок работы***

#### ***5.1. Приготовление золя гидроксида железа***

Золь гидроксида железа получают методом конденсации путём проведения реакции гидролиза хлорида железа при 100°C



В колбу с 250 см<sup>3</sup> кипящей дистиллированной воды небольшими порциями вливают 10 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора хлорида железа. Образовавшийся золь красно-коричневого цвета охлаждают до комнатной температуры. Формулу мицеллы золя гидроксида железа можно записать следующим образом



***Коллоидная частица золя заряжена положительно.***

В 10 пробирок наливают по  $10 \text{ см}^3$  золя, определённое количество дистиллированной воды и электролита (раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), как указано в табл. 1. Электролит вводят в каждую пробу золя за 2–4 минуты непосредственно перед измерением оптической плотности.

**5.2. Оптическую плотность золя определяют с помощью фотометра КФК–3.** Правила работы с прибором находятся на рабочем месте.

Результаты измерений оптической плотности исследуемых растворов золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  заносят в табл. 1.

Таблица 1

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объём золя $V$ , $\text{см}^3$	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Объём воды $V$ , $\text{см}^3$	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объём электролита $V_{\text{эл}}$ , $\text{см}^3$	0	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Общий объём, $\text{см}^3$	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Оптическая плотность золя $D$										

**5.3. Определение защитного числа стабилизатора.**

Стабилизацию раствора золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  осуществляют раствором желатины.



Для определения защитного числа желатины по отношению к золю готовят растворы в соответствии с табл. 2.

Объём воды рассчитывают по формуле:

$V_{\text{воды}} = V_{\text{общ.}} - V_{\text{золя}} - V_{\text{желатины}} - V_{\text{электролита}}$ .

Объём электролита берут в количестве  $V_{\text{к}}/2$  (рис.6.1). Электролит добавляют через 10–15 минут после введения желатины (для адсорбции желатины на частицах золя). После введения электролита определяют оптическую плотность золя. Значения оптической плотности записывают в табл.2.

Таблица 2

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Объём золя, см <sup>3</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Объём воды, см <sup>3</sup>										
Объём раствора желатины $V_{\text{ст}}$ , см <sup>3</sup>	5,0	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Объём электролита, см <sup>3</sup>										
Общий объём, см <sup>3</sup>	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Оптическая плотность золя D										

### 6. Обработка результатов

По экспериментальным данным табл.1 строят график зависимости  $D = f(V_{\text{эл}})$  (рис.6.1).

*Порог коагуляции*  $C_{\text{к}}$  находят по объёму электролита  $V_{\text{к}}$ , при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется. Значение  $C_{\text{к}}$  рассчитывают по формуле

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{эл}} V_{\text{к}}}{V},$$

где  $C_{\text{эл}}$  – концентрация введённого электролита, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к}}$  – объём электролита, необходимый для коагуляции

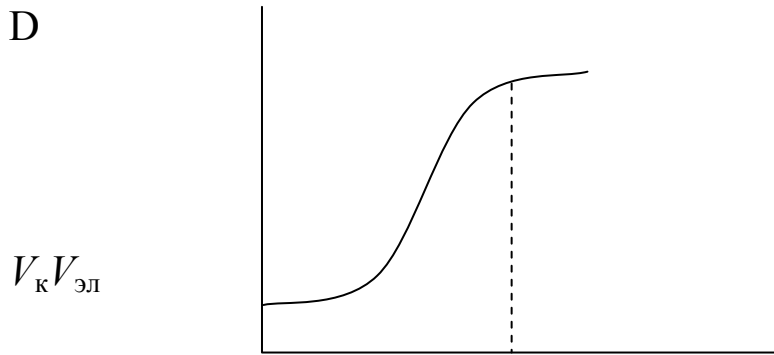


Рис.6.1. Зависимость оптической плотности  $D$  от объёма электролита

Порог коагуляции  $C_k$  находят по объёму электролита  $V_k$ , при котором оптическая плотность золя достигает максимального значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется. Значение  $C_k$  рассчитывают по формуле

$$C_k = \frac{C_{эл} V_k}{V},$$

золя,  $см^3$ ;  $V$  – объём золя,  $см^3$ .

По экспериментальным данным табл.2 строят график зависимости  $D = f(V_{ст})$  (рис.6.2).

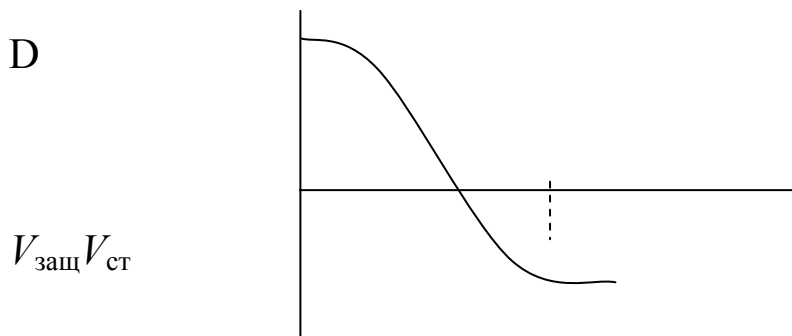


Рис.6.2. Зависимость оптической плотности  $D$  от объёма стабилизатора  $V_{ст}$

Защитное число стабилизатора  $S$  определяют по объёму стабилизатора  $V_{защ}$ , при котором оптическая плотность принимает минимальное значение. Величину  $S$  вычисляют по уравнению

$$S = \frac{C_{ст} V_{защ}}{V},$$

где  $C_{\text{ст}}$  – концентрация раствора стабилизатора, г/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{защ}}$  – объём раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, см<sup>3</sup>;  $V$  – объём золя, см<sup>3</sup>.

### **7. Требования к отчёту**

Отчёт должен содержать: цель работы; основные этапы работы; экспериментальные и расчетные данные; графики зависимостей  $D = f(V_{\text{эл}})$  и  $D = f(V_{\text{ст}})$ ; выводы.

### **8. Контрольные вопросы**

1. Получение коллоидных систем. Строение мицеллы.
2. Понятие агрегативной и седиментационной устойчивости. Роль стабилизатора.
3. Факторы устойчивости дисперсных систем.
4. Коагуляция коллоидных систем электролита.
5. Оптические свойства коллоидных растворов.

[Перейти к оглавлению](#)

## **Лабораторная работа № 7 АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ**

### **1. Цель и содержание работы**

Изучение адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость – газ, построение изотермы адсорбции, нахождение площади, занимаемой молекулой в адсорбционном слое, определение толщины адсорбционного слоя.

Работа рассчитана на 4 часа.

### **2. Теоретические положения**

Адсорбцией называется самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объёме жидкой фазы.

Различают положительную адсорбцию, когда концентрация растворённого вещества в поверхностном слое больше его концентрации в объёме жидкой фазы, и отрицательную, когда концентрация рас-

творённого вещества в поверхностном слое меньше концентрации в объёме раствора.

Положительно адсорбируются вещества менее полярные, чем растворитель, их адсорбция приводит к уменьшению поверхностного натяжения раствора. Они называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Вещества, растворение которых не изменяет или слегка повышает величину поверхностного натяжения, называются поверхностно-инактивными веществами (ПИВ). Эти вещества имеют отрицательную адсорбцию. Положительно поверхностно-активными веществами по отношению к воде являются спирты, жирные кислоты, амины и т.п. Молекулы этих веществ состоят из полярной ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) и неполярной (углеводородная цепочка в молекулах спиртов, жирных кислот) частей. При адсорбции молекулы ориентируются в адсорбционном слое полярной группой в сторону полярной фазы, неполярной группой – в сторону неполярной фазы.

Связь между адсорбцией  $\Gamma$ , поверхностным натяжением раствора  $\sigma$  и концентрацией раствора  $C$  описывается уравнением изотермы адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – удельная адсорбция растворённого вещества, кмоль/м<sup>2</sup>;  $C$  – равновесная концентрация раствора, кмоль/м<sup>3</sup>;  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора, Дж/м<sup>2</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \cdot 10^3$  Дж/(кмоль·К);  $T$  – абсолютная температура, К.

Величина  $g = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}$  в уравнении (1) называется поверхно-

стной активностью ПАВ. Она характеризует способность вещества понижать поверхностное натяжение раствора в зависимости от его концентрации в растворе и определяется экспериментально. Кроме уравнения Гиббса, изотерму адсорбции хорошо описывает уравнение Ленгмюра:

$$A = A_\infty \frac{KC}{1+KC}; \text{ если } A \sim \Gamma, \text{ то } \Gamma = \Gamma_\infty \frac{KC}{1+KC}, \quad (2)$$

где  $A_\infty$  ( $\Gamma_\infty$ ) – предельная величина адсорбции (при полном насыщении поверхностного слоя), кмоль/м<sup>2</sup>;  $K$  – константа, характеризующая адсорбционную способность вещества;  $C$  – концентрация раствора, кмоль/м<sup>3</sup>.

Величины  $A_{\infty}$  и  $K$  определяются графически по экспериментальным данным.

### **3. Описание оборудования**

Для выполнения работы необходимо иметь мерные колбы ёмкостью 50 см<sup>3</sup>, мерные цилиндры, установку для измерения поверхностного натяжения, водные растворы ПАВ.

Для определения поверхностного натяжения раствора можно воспользоваться методом наибольшего давления пузырька газа в жидкости (метод Ребиндера). Схема установки приведена на рабочем месте.

### **4. Техника безопасности**

При выполнении работ необходимо соблюдать общие правила работы в химической лаборатории (инструкция ИОТ РО–09–02–2006).

### **5. Порядок работы**

#### **5.1. Приготовление исследуемых растворов**

В шести чистых мерных колбах приготавливают по 50 см<sup>3</sup> раствора спирта различных концентраций (по заданию преподавателя) путём разбавления раствора более высокой исходной концентрации. Объём раствора спирта исходной концентрации, необходимый для приготовления раствора заданной концентрации, рассчитывают по формуле

$$V_{\text{исх}} = \frac{C_{\text{задан}} \cdot 50}{C_{\text{исх}}}, \quad (3)$$

где  $V_{\text{исх}}$  – объём раствора спирта исходной концентрации, см<sup>3</sup>;  $C_{\text{задан}}$  – концентрация приготавливаемого раствора, кмоль/м<sup>3</sup>;  $C_{\text{исх}}$  – концентрация исходного раствора спирта, кмоль/м<sup>3</sup>.

Расчётные количества  $V_{\text{исх}}$ , отмеренные по бюретке, выливают в мерные колбы на 50 см<sup>3</sup> и разбавляют дистиллированной водой до метки. Полученные растворы используют для определения поверхностного натяжения.

Варианты заданий для приготовления исследуемых растворов приведены в табл. 1; вариант задается преподавателем.



## 5.2. Измерение поверхностного натяжения растворов

Методика определения поверхностного натяжения по методу Ребиндера приведена на рабочем месте. Значение поверхностного натяжения воды при температуре опыта  $\sigma_0$  определяют по табл. 2.

Таблица 2

Зависимость поверхностного натяжения воды от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	18	19	20	21	22	23	24	25
$\sigma_0 \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	73,05	72,90	72,75	72,59	72,44	72,28	72,13	71,97

Определяют уровень манометрической жидкости  $H_0$  в манометре в момент отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в дистиллированную воду, несколько раз. Результаты заносят в табл. 3, затем находят среднее значение  $H_{0\text{cp}}$ .

Рассчитывают константу прибора  $K$  по уравнению

$$K = \frac{\sigma_0}{H_{0\text{cp}}}. \quad (4)$$

Затем экспериментально определяют уровни манометрической жидкости  $H$  в манометре в момент отрыва пузырька воздуха от капилляра в растворах спирта разной концентрации, результаты заносят в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные данные

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	Дистиллированная вода
Концентрация раствора, $C, \text{ кмоль/м}^3$							

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	Дистиллиро- ванная вода
$H \cdot 10^3$ , м 1 измерение 2 измерение 3 измерение 4 измерение 5 измерение							
$H_{\text{ср}} \cdot 10^3$ , м							$H_{0\text{ср}} =$
$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>							$\sigma_0 =$

Рассчитывают средние значения  $H_{\text{ср}}$  для всех растворов. Вычисляют поверхностное натяжение всех исследуемых растворов по уравнению

$$\sigma = K H_{\text{ср}}. \quad (5)$$

Результаты заносят в табл. 3.

### **6. Обработка результатов**

По полученным экспериментальным данным (табл. 3) на миллиметровой бумаге строят изотерму поверхностного натяжения раствора спирта в воде  $\sigma = f(C)$  (рис. 1.1).

[Перейти к оглавлению](#)



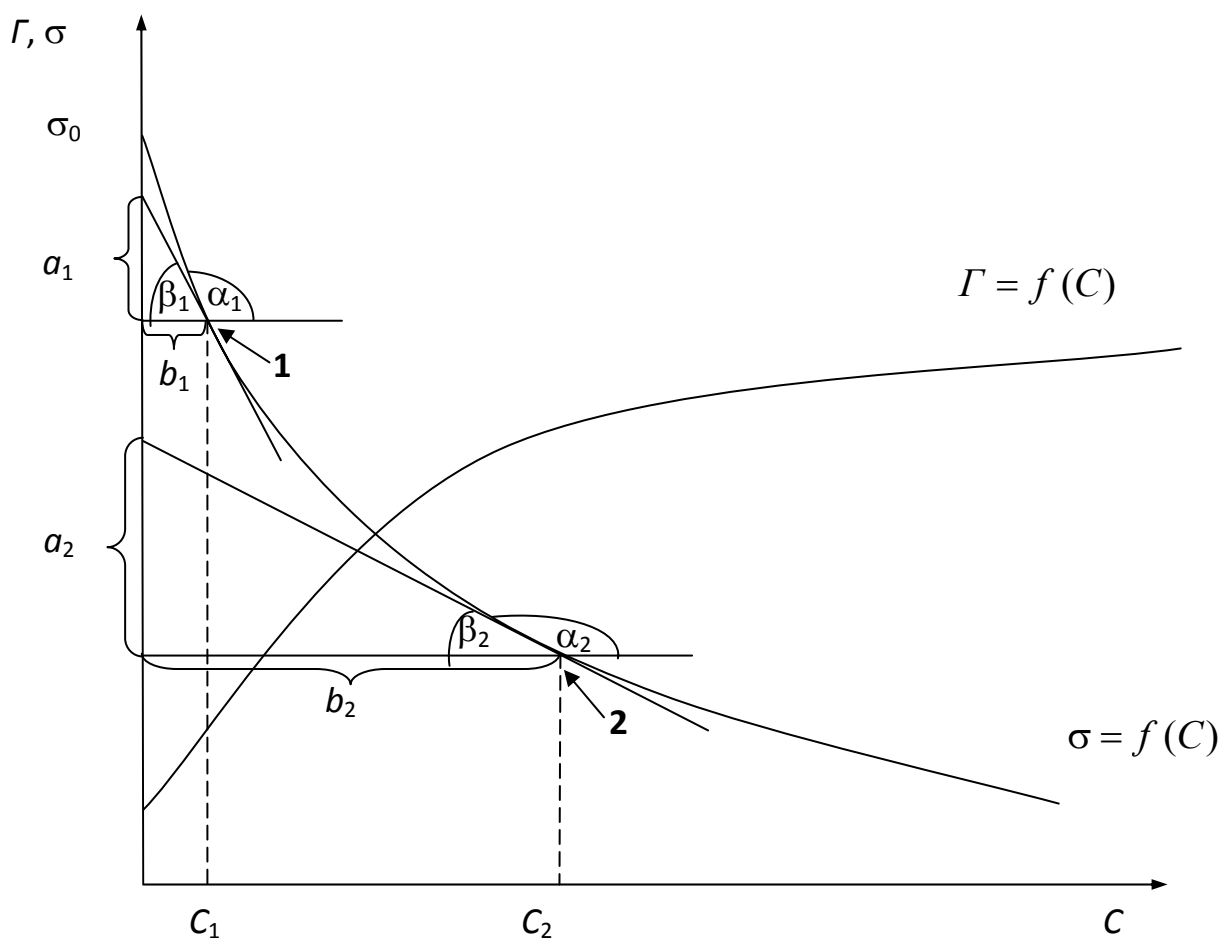


Рис. 1.1. Изотерма поверхностного натяжения и изотерма адсорбции спирта на границе жидкость – газ

На кривой зависимости  $\sigma = f(C)$  берут 4-5 точек. Концентрацию раствора в выбранных точках определяют, опуская перпендикуляры из этих точек на ось концентраций. Поверхностные активности  $g = -\frac{d\sigma}{dC}$  определяют по тангенсам углов наклона касательных ( $\text{tg}\beta_1$ ,  $\text{tg}\beta_2$ ). Например, точке **1** соответствует концентрация раствора  $C_1$ , точке **2** соответствует концентрация  $C_2$ . К точке **1** проводят касательную до пересечения с осью ординат и прямую, проходящую через точку **1** параллельно оси абсцисс. Касательная и прямая, проходящие через точку **1**, образуют с положительным направлением оси

абсцисс угол  $\alpha_1$ , а смежный угол – угол  $\beta_1$ . Производная  $\frac{d\sigma}{dC_1} = \operatorname{tg}\alpha_1$ , тогда величину адсорбции определяют по уравнению

$$\Gamma_1 = -\frac{C_1}{RT} \cdot \operatorname{tg}\alpha_1. \quad (6)$$

Поскольку  $\operatorname{tg}\alpha_1 = -\operatorname{tg}\beta_1$ , то уравнение (6) принимает вид

$$\Gamma_1 = \frac{C_1}{RT} \cdot \operatorname{tg}\beta_1. \quad (7)$$

Тангенс угла  $\beta_1$  определяют отношением противолежащего катета к прилежащему  $\operatorname{tg}\beta_1 = \frac{a_1}{b_1}$ . Аналогично через точку **2** проводят касательную до пересечения с осью ординат и прямую, параллельную оси абсцисс. Определяют тангенс угла  $\beta_2$  как  $\operatorname{tg}\beta_2 = \frac{a_2}{b_2}$  и рассчитывают значение адсорбции  $\Gamma_2$

$$\Gamma_2 = \frac{C_2}{RT} \cdot \operatorname{tg}\beta_2. \quad (8)$$

По уравнению (7) вычисляют величину адсорбции для 4-5 растворов различных концентраций. Результаты вносят в табл. 4 и строят изотерму адсорбции  $\Gamma = f(C)$ . Находят отношение концентрации к адсорбции  $C/\Gamma$ . Для нахождения предельного значения адсорбции  $\Gamma_\infty$  уравнение Ленгмюра (2) преобразуют в уравнение прямой:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{K\Gamma_\infty} + \frac{C}{\Gamma_\infty}. \quad (9)$$

Строят график зависимости  $C/\Gamma = f(C)$  (рис. 1.2.), откладывая по оси ординат величины  $C/\Gamma$ , а по оси абсцисс – величины  $C$  (табл. 4).

Таблица 4

Расчетные данные по адсорбции

Концентрация раствора $C$ , кмоль/м <sup>3</sup>					
$10^3 \cdot \frac{d\sigma}{dC}$ , $\frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{кмоль}}$ (из графика)					
$\Gamma \cdot 10^9$ , кмоль/м <sup>2</sup>					
$\frac{C}{\Gamma} \cdot 10^{-6}$					

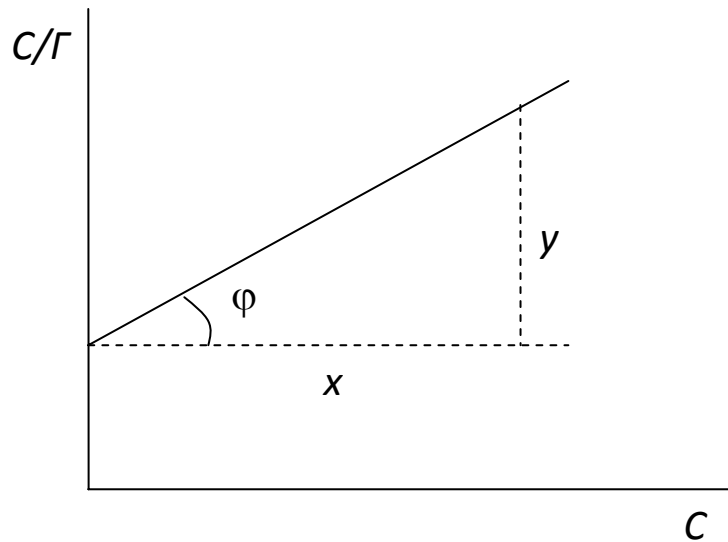


Рис. 1.2. График для определения предельной адсорбции

Через полученные точки проводят прямую линию. Котангенс угла  $\varphi$ , образуемого этой прямой и осью абсцисс, равен  $\Gamma_{\infty}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1/K\Gamma_{\infty}$ . Котангенс угла  $\varphi$  находят из графика как отношение прилежащего катета к противолежащему катету в прямоугольном треугольнике  $x/y$ . Необходимо при этом брать величины катетов в масштабах соответствующих осей.

Найдя графически  $\Gamma_{\infty}$ , рассчитывают площадь  $S_0$ , занимаемую молекулой в адсорбционном слое, и толщину адсорбционного слоя  $\delta$

$$S_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_{\infty}}; \quad \delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}, \quad (10)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$  кмоль<sup>-1</sup>;  $M$  – молярная масса адсорбируемого вещества, кг/кмоль;  $\rho$  – плотность адсорбируемого вещества, кг/м<sup>3</sup>.

Площадь поперечного сечения молекулы постоянна для одного гомологического ряда поверхностно-активных веществ. Например,

$$\text{для одноосновных кислот } S_0 = 25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2,$$

$$\text{для спиртов } S_0 = 22 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

При переходе в гомологическом ряду от низшего члена к высшему значение  $\delta$  увеличивается на постоянную величину, отвечающую длине  $\text{CH}_2$ -группы (примерно на  $1,5 \cdot 10^{-10}$  м).

### 7. Требования к отчёту

Отчёт должен включать: цель работы; основные этапы работы;

экспериментальные результаты; расчётные данные; графики, выполненные на миллиметровой бумаге; выводы.

Отчёт не должен превышать 3 страниц.

### **8. Контрольные вопросы**

1. Понятие об адсорбции.
2. Поверхностное натяжение растворов.
3. Поверхностно-активные вещества (ПАВ).
4. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в растворе.
5. Уравнение изотермы адсорбции Гиббса, уравнение Ленгмюра и их анализ.
6. Методы нахождения предельного значения адсорбции.
7. Порядок выполнения работы.

[Перейти к оглавлению](#)

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Прикладная экобиотехнология: в 2 т. Т. 1 : учеб. пособие / А. Е. Кузнецов [и др.]– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 629 с. <http://www.biblioclub.ru/>
2. Прикладная экобиотехнология: в 2 т. Т. 2 : учеб. пособие / А. Е. Кузнецов [и др.]– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 629 с. <http://www.biblioclub.ru/>
3. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. т.1 : учеб. пособие для вузов / Моск. гос. ун-т инж. экологии. – Калуга : Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 513 с. [4C0C-48AE-B860-14CC7262585F}&action=bo&idsLink=3008&resIndex=2&resType=1&searchWithText=False](http://www.iqlib.ru/book/book.visp?uid={4C0C-48AE-B860-14CC7262585F}&action=bo&idsLink=3008&resIndex=2&resType=1&searchWithText=False)
4. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. Т.2 : учеб. пособие для вузов / Моск. гос. ун-т инж. экологии. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с. – [/www.iqlib.ru/book/book.visp?uid={410D7356-7B36-4E99-9BF6-B70F2A8DDA14}&action=bo&idsLink=3008&resIndex=1&resType=1&searchWithText=False](http://www.iqlib.ru/book/book.visp?uid={410D7356-7B36-4E99-9BF6-B70F2A8DDA14}&action=bo&idsLink=3008&resIndex=1&resType=1&searchWithText=False)
5. Тимонин, А. С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. Т.3 : учеб. пособие для вузов / Моск. гос. ун-т инж. экологии. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с. <http://www.iqlib.ru/book/book.visp?uid={CA060BFC-371B-4BCB-9542->

[93A36534FC30}&action=bo&idsLink=3008&resIndex=3&resType=1&searchWithText=False](http://www.biblioclub.ru/93A36534FC30}&action=bo&idsLink=3008&resIndex=3&resType=1&searchWithText=False)

6. Братчикова, И. Г. Физико-химические основы инженерной экологии: курс лекций [Электронный ресурс]. Ч. 1: Охрана атмосферы: учеб. пособие. – М.: Российский университет дружбы народов, 2011. <http://www.biblioclub.ru/>

7. Шевченко, Т. М. Химия и окружающая среда [Электронный ресурс] : учеб. пособие для вузов / Т. М. Шевченко, Л. А. Шевченко; ГОУ ВПО "Кузбас. гос. техн. ун-т". – Кемерово, 2005. – 135 с. <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90351&type=utchposob:common>

8. Шевченко, Т. М. Физико-химические основы охраны окружающей среды в горнопромышленных регионах [Электронный ресурс] : учеб. пособие для студентов вузов / Т. М. Шевченко, Л. А. Шевченко; ГОУ ВПО "Кузбас. гос. техн. ун-т". – Кемерово, 2005 <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90221&type=utchposob:common>

9. Шубов, Л. Я. Технология отходов : учебник для студентов вузов / Л. Я. Шубов, М. Е. Ставровский, А. В. Олейник ; под ред. Л. Я. Шубова. – М.: Альфа-М, 2011. – 352 с.

10. Шубова, Л. Я. Технология твердых бытовых отходов : учебник для студентов вузов, / Л. Я. Шубов, М. Е. Ставровский, А. В. Олейник ; под ред. Л. Я. Шубова. – М.: Альфа-М, 2011. – 400 с.

11. Инженерная экология и экологический менеджмент т: учебник для студентов вузов / М. В. Буторина [и др.]; под ред. Н. И. Иванова, И. М. Фадына. – Москва: Логос, 2011. – 520 с. <http://www.biblioclub.ru/book/89785>

12. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 260 с.

13. Готтштайн, Гюнтер. Физико-химические основы материаловедения: учебник для студентов и аспирантов ун-тов / пер. с англ. К. Н. Золотовой, Д. О. Чаркина; под ред. В. П. Зломанова. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 400 с.

14. Лейкин, Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов : учеб. пособие для студентов вузов. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 413 с.

15. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов – СПб.: Лань, 2008. – 336 с. <http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90407&type=utchposob:common>

16. Ким, Н. М. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие [Электронный ресурс] / ГОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т». – Кемерово, 2010. – 151 с.

<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=90407&type=utchposob:common>

17. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – Москва: Альянс, 2004. – 464 с.

18. Ротова, Г. М. Микрогетерогенные системы : учеб. пособие [Электронный ресурс] / Г. М. Ротова, Л. Г. Сивакова; ГОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т». – Кемерово, 2008. – 82 с.

19. Ким, Н. М. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия : учебное пособие / ГОУ ВПО "Кузбас. гос. техн. ун-т". – Кемерово, 2005. – 84 с.

[Перейти к оглавлению](#)