

Федеральное агентство по образованию
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»



И.С. Сангалова, В.Н. Невидимов, Н.Ю. Добрынина

**КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

Учебное электронное текстовое издание

Подготовлено кафедрой «Теория металлургических процессов»

Научный редактор : доц., канд.техн.наук А.М. Панфилов

Методические указания к лабораторным работам по курсу
«Физическая химия» для студентов всех форм обучения
металлургических специальностей

Изложены теоретические основы кинетики гомогенных,
гетерогенных химических реакций, а также поверхностных
явлений на границе раздела фаз. Подробно описаны методика
и порядок выполнения лабораторных работ.

© ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2005

Екатеринбург
2005

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | | |
|---|---|----|
| I. КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ | | 3 |
| Работа № 7. | ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ЗАВИСИМОСТИ ЕЕ СКОРОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА | 3 |
| Работа № 8. | ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ | 9 |
| II. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ | | 11 |
| Работа № 9. | ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНАТОВ В АТМОСФЕРЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА | 11 |
| Работа № 10. | ИЗУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА | 20 |
| III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ | | 25 |
| Работа № 11. | ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ И АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ | 25 |
| Работа № 12. | РАБОТА АДГЕЗИИ ФАЗ И УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ | 30 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | | 35 |
| Приложение | Зависимость активности этилового спирта $a_{C_2H_5OH}$ в системе $C_2H_5OH-H_2O$ от его мольной доли | 36 |

I. КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА ГОМОГЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ

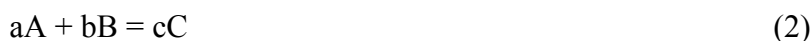
Работа № 7. РЕАКЦИИ И ЗАВИСИМОСТИ ЕЕ СКОРОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

Химическая реакция называется *гомогенной*, если участвующие в ней вещества находятся в одной фазе.

Очевидно, что реакция в этом случае протекает в объеме фазы. Под *скоростью реакции* понимают изменение количества реагента в единицу времени ($v = \pm \frac{dn_i}{dt} \frac{1}{V}$) в единице объема. Если взаимодействие происходит без изменения последнего, то скорость можно определить как изменение концентрации реагента в единицу времени

$$v = \pm \frac{dC_i}{dt}, \text{ моль / м}^3\text{с.} \quad (1)$$

При этом можно определять скорость по любому компоненту, поскольку скорости их образования или расходования связаны между собой стехиометрическими коэффициентами. Например, для реакции, представленной в общем виде,



где А, В – исходные вещества; С – продукт реакции; а, b, с – стехиометрические коэффициенты, справедливо соотношение

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt}. \quad (3)$$

В общем случае прямая реакция сопровождается обратным процессом ($cC \rightarrow aA + bB$), поэтому суммарная скорость процесса равна разности скоростей прямой и обратной реакции

$$v = v_{\text{прямой}} - v_{\text{обратной}}. \quad (4)$$

Если скорость прямой реакции много больше скорости обратной, то последней пренебрегают, а реакция в этом случае называется *кинетически необратимой*.

Для необратимой реакции частота встреч частиц-реагентов в объеме, приводящая к их взаимодействию, зависит от концентрации реагирующих частиц.

В соответствии с этим скорость реакции (2) выражается уравнением

$$v = \kappa C_A^a C_B^b, \quad (5)$$

где κ – константа скорости реакции.

Из уравнения (5) следует, что $v = \kappa$ при $C_A = C_B = 1$. Иначе говоря, константа скорости реакции представляет собой скорость реакции при единичных концентрациях реагентов.

Показатели степени при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении (5) называются *порядком реакции* по реагентам A и B . Сумма показателей степеней $a + b$ представляет собой общий порядок реакции. Если $a + b = 1$, то говорят, что реакция имеет первый порядок, если $a + b = 2$ – второй и т. д. В экспериментах не удавалось наблюдать порядок реакции больше трех. В зависимости от сложности, реакции могут иметь дробный порядок.

Наименьшее число частиц, принимающих участие в одном элементарном химическом акте, определяет собой *молекулярность* реакции. Молекулярность всегда – целое число. Существуют моно-, би- и тримолекулярные реакции. Одновременное столкновение большего числа частиц экспериментально не наблюдалось.

Конечные продукты могут получаться за один или несколько последовательных или параллельных элементарных актов, идущих с разными скоростями. Если реакция протекает в одну стадию, то ее порядок совпадает с молекулярностью. Если стадий несколько, то скорость процесса определяется скоростью лимитирующей стадии, а порядок реакции может отличаться от ее молекулярности. Заранее предсказать значение порядка сложно, не имея данных о механизме реакции и не зная кинетических характеристик всех этапов. В свою очередь, определение порядка реакции позволяет выяснить зависимости скорости реакции от концентрации реагентов и помогает раскрыть механизм процесса.

В данной работе порядок реакции определяют по зависимости *периода полураспада* (полупревращения) от начальной концентрации реагента. Периодом полураспада ($\tau_{1/2}$) называется время, за которое исходная концентрация реагента уменьшается вдвое.

Период полураспада зависит от исходной концентрации реагента. Для реакции, имеющей порядок n , справедливо кинетическое уравнение (6), поскольку в исходном состоянии концентрации веществ были взяты в стехиометрическом соотношении

$$v = -\frac{dC_i}{d\tau} = \kappa C_i^n. \quad (6)$$

Разделим переменные в выражении (6) и проинтегрируем в следующих пределах

$$\int_{C_0}^{C_0/2} \frac{dC_i}{C_i^n} = -\kappa \int_0^{\tau_{1/2}} d\tau. \quad (7)$$

В общем виде интегрирование уравнения (7) при $n \neq 1$ дает выражение

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\kappa C_0^{n-1}} \quad (8)$$

Проведя определение периода полураспада $\tau_{1/2}$ при различных начальных концентрациях реагента C_0 , порядок реакции можно рассчитать по уравнению

$$n = \frac{\ln \tau'_{1/2} - \ln \tau''_{1/2}}{\ln C''_0 - \ln C'_0} + 1 \quad (9)$$

или определить из графика (рис. 1).

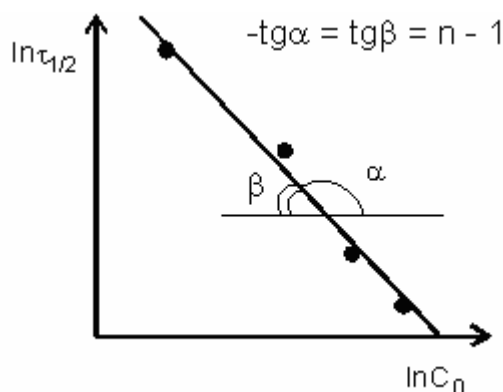


Рис.1. Зависимость периода полураспада от начальной концентрации реагента

При постоянной концентрации реагентов скорость реакции можно изменить введением в систему определенных веществ.

Явление изменения скорости химической реакции под влиянием определенных веществ называется *катализом*, а сами вещества – *катализаторами*.

В работе изучаются кинетические закономерности гомогенного катализа. В этом случае взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.

Априори известно, что реальные процессы многостадийны и механизм их протекания достаточно сложен. Рассмотрим простейший случай, т.е. допустим, что до введения катализатора медленная гомогенная реакция (2), идущая в одну стадию, после его добавления протекает в две быстрые стадии



На первой стадии (10) катализатор (К) активно вступает в химическую реакцию с исходным веществом, образуя неустойчивое промежуточное соединение (АК), последующее превращение (11) приводит к образованию необходимых продуктов реакции и регенерации катализатора. Таким образом, после распада комплекса катализатор остается неизменным как по химическому составу, так и по количеству. Участие катализатора в комплексе может существенно уменьшить энергетические затраты на его образование. В соответствии с этим может существенно измениться скорость реакции.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В работе исследуется реакция между персульфатом аммония и йодистым калием



Порядок данной реакции определяется по зависимости периода полураспада от начальной концентрации реагента. Период полураспада фиксируется по изменению окраски раствора, которое вызывает находящийся в растворе крахмал, являющийся индикатором на свободный йод.

Чтобы изменение окраски происходило через $\tau = \tau_{1/2}$ после начала реакции (12), ровно половина выделяющегося йода связывается с помощью добавляемого в пробирку строго определенного количества тиосульфата натрия



Для опытов готовятся растворы заданной концентрации (0,2М; М – молярность, моль/л) (табл. 1). К раствору крахмала, находящемуся в пробирке, добавляют V_1 мл раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, V_2 мл раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, V_3 мл дистиллированной воды. В отдельную пробирку наливают V_4 мл раствора КJ. Для осуществления реакции (12) раствор йодистого калия быстро вливают в первую пробирку и включают секундомер. По времени изменения окраски раствора во всем объеме фиксируют период полураспада.

Найденные значения периода полураспада записывают в табл.1 и вычисляют порядок реакции для четырех пар концентраций 0,05 и 0,04; 0,04 и 0,03; 0,03 и 0,02; 0,05 и 0,02. Рассчитывают среднее значение порядка реакции.

Таблица 1

СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ РАСТВОРОВ

| Исходная концентрация $C_0 = 0,5C_{\text{КJ}} =$ $= C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$, моль/л | 1-ая пробирка | | | | 2-ая пробирка | $(\tau_{1/2})$, с |
|---|-----------------------------|---|---|---|------------------|--------------------|
| | Крахмал, число капель | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ V_1 , мл | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_2 , мл | $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ V_3 , мл | КJ V_4 , мл | |
| 0,05 | 7-10 | 5 | 5 | 0 | 10 | |
| 0,04 | 7-10 | 4 | 4 | 4 | 8 | |
| 0,03 | 7-10 | 3 | 3 | 8 | 6 | |
| 0,02 | 7-10 | 2 | 2 | 12 | 4 | |

Затем переходят к изучению влияния концентрации катализатора на скорость реакции. В качестве катализатора используют раствор CuSO_4 . Для опытов, порядок проведения которых аналогичен предыдущим, выбирают раствор с определенной исходной концентрацией реагентов (например, $C_0 = 0,03$ моль/л). Смешивание веществ проводят в соответствии с табл.2.

Таблица 2

СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ РАСТВОРОВ С КАТАЛИЗАТОРОМ

| Исходная концентрация $C_0 = 0,5C_{\text{КJ}} =$ $= C_{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8}$, моль/л | 1-ая пробирка | | | | | 2-ая пробирка | $(\tau_{1/2})$, с |
|---|-----------------------------|---|---|------------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|
| | Крахмал, число капель | $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ V_1 , мл | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ V_2 , мл | H_2O V_3 , мл | CuSO_4 V_4 , мл | КJ V_5 , мл | |
| 0,03 | 7-10 | 3 | 3 | 8 | 0,1 | 6 | |
| 0,03 | 7-10 | 3 | 3 | 8 | 0,2 | 6 | |
| 0,03 | 7-10 | 3 | 3 | 8 | 0,3 | 6 | |

Принимая во внимание, что порядок реакции с участием катализатора в данном случае не изменяется, находят величину константы скорости по уравнению (8) для трех опытов с катализатором и одного опыта без катализатора при той же исходной концентрации реагентов (0,03 моль/л). По результатам опытов строится график зависимости скорости реакции, рассчитываемой по уравнению (6), от концентрации катализатора в растворе, равной

$$C_{\text{CuSO}_4} = C_{\text{CuSO}_4}^0 \frac{V}{\sum_{i=1}^N V_i}, \quad (14)$$

где $C_{\text{CuSO}_4}^0$ – исходная концентрация катализатора (0,01M);

V – объем катализатора CuSO_4 (0,1; 0,2 и 0,3 мл)

V_i – объемы растворов реагентов ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2O , CuSO_4 и KJ), мл.

В ВЫВОДАХ НЕОБХОДИМО ОТРАЗИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ:

1. Способ определения и величину порядка реакции;
2. Результат сравнения порядка с молекулярностью. Допустимо ли считать реакцию простой?
3. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется скоростью гомогенной химической реакции?
2. Что называется порядком химической реакции? Чем порядок отличается от молекулярности?
3. Получите уравнения зависимости концентрации от времени для реакций разных порядков.
4. Получите уравнения для связи периода полураспада с исходной концентрацией в реакциях разного порядка.
5. Что такое катализ? Какими особенностями он обладает?

Работа № 8.

**ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ
ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Скорость химической реакции увеличивается с ростом температуры. Кратко поясним причины повышения скорости с увеличением температуры.

Необходимым условием для протекания химической реакции являются столкновения молекул. Только те сталкивающиеся частицы вступают в химическое взаимодействие, встречи которых происходят с достаточно большой кинетической энергией соударения. Это так называемые активные столкновения. Соотношение между количеством активных столкновений (Z_{AB}^*) и общим числом столкновений (Z_{AB}^0) определяется законом распределения Больцмана

$$\frac{Z_{AB}^*}{Z_{AB}^0} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (15)$$

где E – энергия активации.

Подчеркнем, что важной является кинетическая энергия, с которой частицы движутся друг к другу. Минимальное значение этой энергии, необходимое для того, чтобы встреча была эффективной называется *энергией активации* для элементарного акта процесса (ε^*). Обычно энергия активации рассчитывается для одного моля элементарных актов

$$E = \varepsilon^* \cdot N_A. \quad (16)$$

Так как скорость реакции пропорциональна доле активных столкновений, то зависимость скорости реакции от температуры носит экспоненциальный характер, что находит выражение в константе скорости

$$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp(-E / RT). \quad (17)$$

Записав уравнение (17) для двух температур и поделив, соответственно, их левые и правые части друг на друга, после простых преобразований получим

$$E = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\kappa_2}{\kappa_1}. \quad (18)$$

Это уравнение наиболее распространено для вычисления энергии активации. Для этого надо знать две константы скорости при двух температурах.

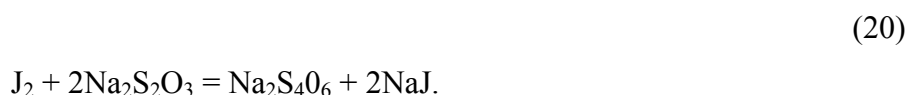
ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В работе определяется порядок и энергия активации реакции между персульфатом аммония и йодистым калием:



Порядок реакции устанавливается графическим методом, по зависимости концентрации реагирующего вещества от времени, которое фиксируется по изменению окраски раствора. Это изменение вызывается крахмалом, являющимся индикатором на свободный йод.

Чтобы изменение окраски происходило через определенный промежуток времени после начала реакции (19), в пробирку добавляется тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В этом случае часть выделившегося йода связывается по реакции



Цвет раствора меняется тогда, когда весь добавленный тиосульфат израсходуется. Концентрация его в момент изменения окраски определяет концентрацию $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Например, если на каждый моль $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ взять 0,5 моля $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, то в соответствии с реакцией (20) к моменту посинения будет связано 0,25 моля J_2 , то есть реакция пройдет на 25%. Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ составит 0,75 от исходного значения.

Таким образом, меняя концентрацию тиосульфата в растворе, можно менять продолжительность опыта, что позволяет получить зависимость концентрации вещества от времени. По виду зависимости, построенной в различных координатах, судят о порядке химической реакции.

Например, полагаем, что порядок реакции равен двум. Для подтверждения нужно построить график в координатах $1/C$ от t ; если зависимость концентрации вещества от времени в этих координатах близка к линейной, то наше предположение верно (см. рис. 2). Для других порядков линейную зависимость можно получить в координатах C от t , если $n = 0$; $\ln C/C_0$ от t , если $n = 1$; $1/C^2$ от t , если $n = 3$.

Кроме того, по тангенсу угла наклона прямой можно рассчитать константу скорости реакции.

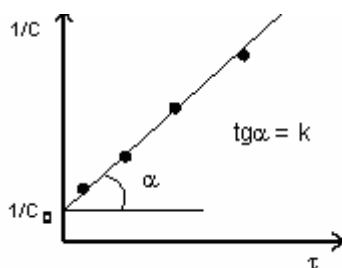


Рис.2. Зависимость концентрации реагента от времени для реакции второго порядка

Опыты проводят при двух разных температурах: комнатной и температуре термостата (43°C). Начальная концентрация персульфата аммония постоянна для всех опытов $C^0_{(NH_4)_2S_2O_8} = 0,04$ М. Исходные растворы реагентов (табл. 3) выдерживаются при соответствующих температурах в течение 5 – 7 минут. В одной пробирке находятся крахмал, вода, $(NH_4)_2S_2O_8$, $Na_2S_2O_3$, а в другой – КJ. Затем растворы сливаются и помещаются в те условия, из которых были взяты. Время фиксируется от момента начала добавления раствора КJ к остальным реагентам до изменения окраски раствора по всему объему.

Таким образом, на основании полученных данных определяют порядок реакции. Затем рассчитывают константы скоростей при двух температурах и энергию активации по уравнению (18).

Таблица 3

СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ РАСТВОРОВ

| Концентрация $(NH_4)_2S_2O_8$ к моменту изменения окраски раствора | 1-ая пробирка | | | | 2 проб. | Время |
|--|-----------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------|------------|
| | Крахмал, число капель | $(NH_4)_2S_2O_8$ V_1 , мл | $Na_2S_2O_3$ V_2 , мл | H_2O V_3 , мл | КJ V_4 , мл | τ , с |
| при комнатной температуре | | | | | | |
| $C_1 = 0,85 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 1,5 | 8,5 | 10,0 | |
| $C_2 = 0,75 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 2,5 | 7,5 | 10,0 | |
| $C_3 = 0,65 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 3,5 | 6,5 | 10,0 | |
| $C_4 = 0,50 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 10,0 | |
| $C_5 = 0,25 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 7,5 | 2,5 | 10,0 | |

| при температуре термостата (43°C) | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|-----|-----|-----|------|--|
| $C_1 = 0,85 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 1,5 | 8,5 | 10,0 | |
| $C_2 = 0,75 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 2,5 | 7,5 | 10,0 | |
| $C_3 = 0,65 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 3,5 | 6,5 | 10,0 | |
| $C_4 = 0,50 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 10,0 | |
| $C_5 = 0,25 C_0$ | 7 - 10 | 5,0 | 7,5 | 2,5 | 10,0 | |

В ВЫВОДАХ НЕОБХОДИМО ОТРАЗИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ:

1. Способ определения и величину порядка реакции;
2. Влияние температуры на скорость химической реакции;
3. Способ определения и величину энергии активации химической реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Как меняется скорость реакции с увеличением концентрации реагирующих веществ?
2. Что такое порядок химической реакции, какие способы его определения Вам известны?
3. Что такое энергия активации? Какие частицы являются активными?
4. Как найти энергию активации?

II. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Работа № 9. ДИССОЦИАЦИЯ КАРБОНАТОВ В АТМОСФЕРЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Гетерогенными называются реакции, происходящие между веществами, находящимися в различных соприкасающихся фазах. Гетерогенная реакция протекает на границе раздела фаз и включает, по меньшей мере, три последовательных стадии (этапа).

Первая стадия включает в себя перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз – реакционной зоне.

Второй стадией является адсорбционно-химический акт на поверхности раздела.

Наконец, третья стадия заключается в отводе продуктов реакции из реакционной зоны.

Если наиболее затрудненной стадией, лимитирующей скорость всего процесса, является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод из нее продуктов реакции (массоперенос), то *режим взаимодействия* называется *диффузионным*. Если скорость всего процесса определяется кинетическим этапом (адсорбционно-химический акт), то режим взаимодействия называется *кинетическим*. Если же сопротивления диффузионного и кинетического этапов соизмеримы, то режим взаимодействия называется *смешанным*.

Важно, что какой бы из этапов не лимитировал скорость процесса в установившемся (стационарном) режиме, скорости всех этапов одинаковы.

Воздействуя на скорости диффузионного и кинетического этапов, можно перевести процесс из одного режима в другой. Обычно увеличение температуры оказывает более сильное влияние на скорость химической реакции, чем на процессы диффузии, а перемешивание жидкости ускоряет диффузию и не влияет на скорость кинетического этапа.

В диффузионном режиме часто протекают процессы, в которых необходим перенос вещества через слой твердой фазы, как, например, в реакциях высокотемпературного окисления металлов.

Так как гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз, то их скорости зависят от величины этих поверхностей. Поэтому, чем больше отношение поверхности реагирующего вещества к его объему, тем выше скорость реакции. Например, рафинирование жидкой стали в ковше синтетическими шлаками завершается за несколько минут вследствие того, что струя металла при падении через расплавленный

шлак дробится на капли. Поверхность этих капель в тысячи раз больше, чем поверхность соответствующего объема жидкого металла в ванне мартеновской печи. Восстановление оксидов железа газами идет быстрее, если руда достаточно измельчена.

Можно привести много примеров гетерогенных реакций, имеющих большое значение в металлургическом производстве: горение твердого и жидкого топлива; восстановление твердых оксидов железа газами в доменной печи; окисление углерода, растворенного в жидкой стали; реакции превращения, происходящие в твердой стали при термической обработке; диссоциация оксидов и карбонатов, высокотемпературное окисление металлов, имеющих место на всех стадиях металлургического передела, когда нагретый металл находится в контакте с атмосферой; взаимодействие жидкого металла с расплавленным шлаком.

Рассмотрим кинетику гетерогенного процесса на примере диссоциации карбонатов.

Процесс диссоциации карбоната металла



является гетерогенным, поскольку происходит на границе раздела между двумя твердыми фазами – исходным веществом MeCO_3 и продуктом реакции MeO . Процесс диссоциации сопровождается исчезновением одной фазы и возникновением новой твердой фазы, отличающейся от первой кристаллической структурой. Такие процессы называются *топохимическими*. Для них весьма существенна стадия формирования новой и разрушения старой кристаллической решетки. Этот этап занимает определенное время, называемое *инкубационным периодом*, и реакция диссоциации идет с ничтожно малой скоростью.

Диссоциация начинается с тех анионов CO_3^{2-} , которые имеют достаточный запас энергии, необходимый для отрыва от них анионов кислорода



Распад анионов CO_3^{2-} и возникновение трехмерных зародышей оксида



представляют элементарный кристаллохимический акт рассматриваемой реакции.

Появление зародышей новой фазы, и, следовательно, поверхности раздела между двумя твердыми фазами, а также распад анионов CO_3^{2-} происходит на поверхности карбоната, а именно – в активных центрах. Активными центрами могут быть вершины

кристалликов MeCO_3 , отдельные дефектные места на их гранях и ребрах, где частицы вещества обладают повышенным запасом энергии. Начиная с зародышей новой фазы, граница раздела твердых фаз перемещается вглубь кристаллической решетки материнской фазы – MeCO_3 . Следует заметить, что с увеличением степени дисперсности карбоната растет число активных центров, что при прочих равных условиях приводит к уменьшению инкубационного периода (рис. 3, период I).

С момента появления зародышей новой фазы процесс диссоциации карбоната развивается на границе раздела между карбонатом и оксидом. Течение реакции на границе раздела твердых фаз облегчено, поскольку:

- 1) Поверхностные ионы CO_3^{2-} находятся в несимметричном силовом поле, в силу чего они деформированы и легче распадаются;
- 2) Ионы O^{2-} и Me^{2+} на поверхности раздела достраивают решетку, что требует меньших затрат энергии, чем зарождение новой фазы в объеме MeCO_3 ;
- 3) Процесс удаления молекул CO_2 за счет диффузии от границы MeO-MeCO_3 осуществляется быстрее, чем из объема MeCO_3 .

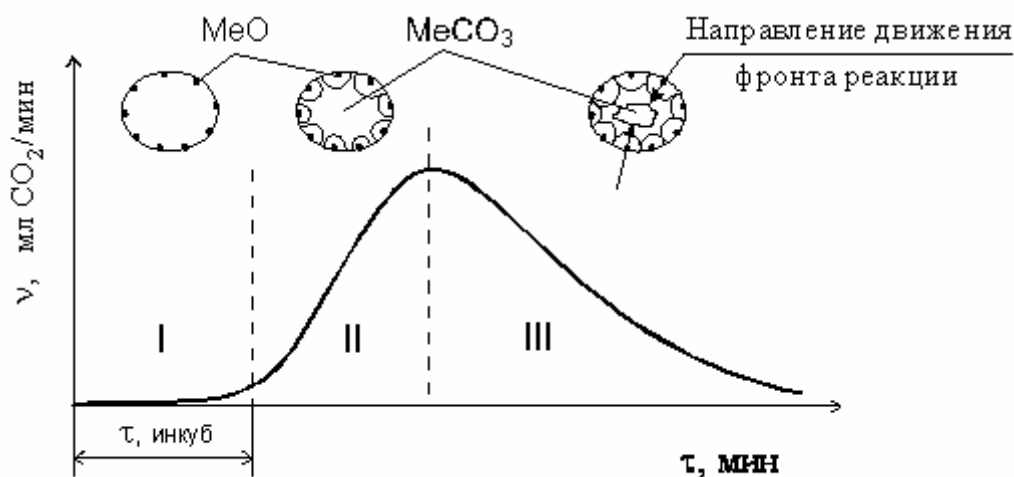


Рис.3. Зависимость скорости (v) топохимической реакции от времени (τ):

I – инкубационный период (реакция идет с такой малой скоростью, что чувствительности приборов не хватает для ее фиксации); II – автокаталитический период (заметное увеличение скорости реакции вследствие роста границы раздела между твердыми фазами); III – период завершения реакции (скорость падает из-за уменьшения фронта реакции)

Увеличение межфазной границы облегчает дальнейшее течение реакции диссоциации, что ведет к росту количества распадающегося карбоната в единицу времени, т.е. скорости реакции (рис. 3, период II). Наконец, поверхность раздела твердых фаз, достигнув максимального значения, начинает убывать в силу того, что кусочки карбоната

имеют конечные размеры и, следовательно, конечную величину площади поверхности (рис. 3, период III). Одновременно с уменьшением границы раздела твердых фаз падает скорость процесса. Уменьшению скорости способствует и рост толщины слоя продукта. Если его пористость невелика, то со временем процесс переходит в диффузионный режим, и лимитирующим этапом становится диффузия молекул CO_2 из зоны реакции. При значительной пористости и сравнительно небольших размерах диссоциирующей фазы сохранится кинетический режим процесса (замедленность кристаллохимического превращения).

Целью настоящей работы является изучение закономерностей диссоциации доломита, представляющего собой двойную соль $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в атмосфере углекислого газа в зависимости от времени и степени дисперсности образцов.

Термическое разложение доломита состоит из двух стадий:

(24)



Для первой стадии упругость диссоциации, по данным различных авторов, достигает 1 атм., т.е. $1,013 \cdot 10^5$ Па при $T = 900 \div 1100$ К. Поскольку аналогичная температура для MgCO_3 ($\cong 915\text{K}$) ниже, а для CaCO_3 ($\cong 1185\text{K}$) выше, чем для доломита, то по устойчивости $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ занимает промежуточное положение между карбонатами кальция и магния. Это объясняется тем, что прочность карбоната определяется энергией кристаллизации решетки оксида MeO , которая, в свою очередь, зависит от характера связи ионов Me^{2+} и O^{2-} . Чем сильнее эта связь, тем менее устойчив карбонатный ион CO_3^{2-} , что облегчает его разложение и образование CO_2 .

Более легкий распад аниона CO_3^{2-} у доломита, по сравнению с CaCO_3 , обусловлен присутствием катионов магния. Последние имеют меньший радиус и значительно сильнее деформируют катион CO_3^{2-} , чем катионы кальция. В результате анион CO_3^{2-} оказывается ослабленным и разлагается на CO_2 и O^{2-} легче, чем в чистом карбонате кальция.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В горизонтальную печь (7) помещается кварцевая ампула (5) с доломитом (6) (рис. 4). Ампула связана гибкой трубкой 3 с реометром 1.

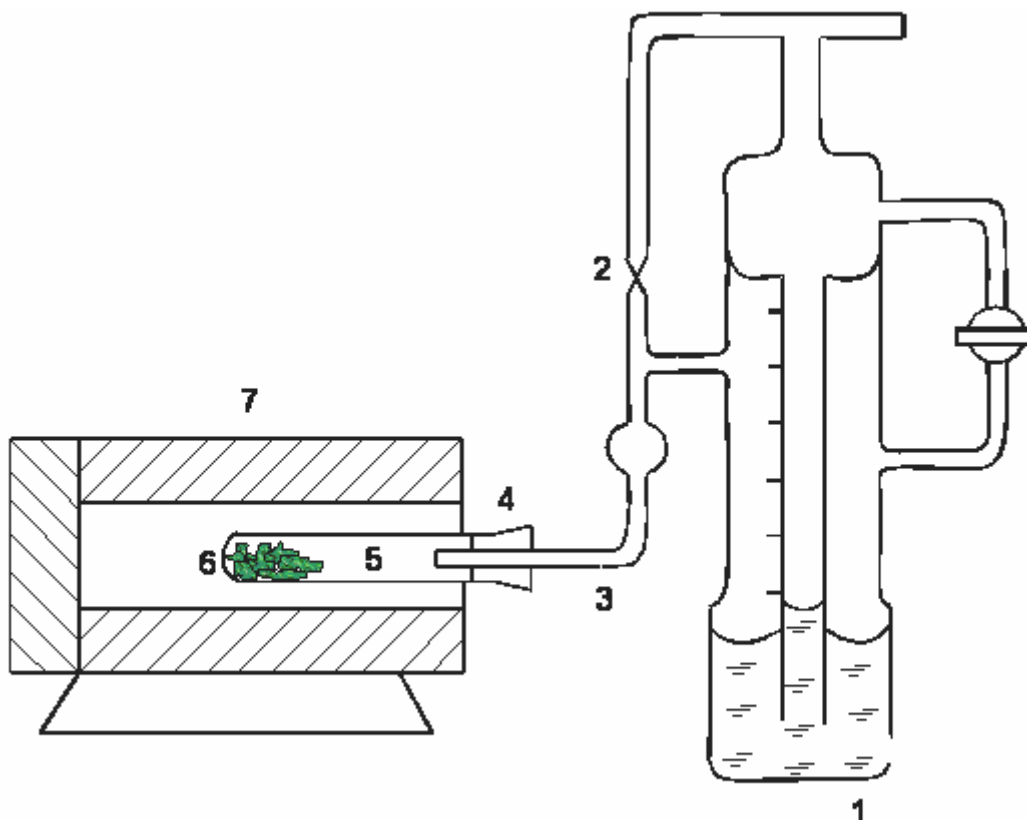


Рис.4. Схема установки для изучения кинетики диссоциации карбонатов:

1 – реометр; 2 – капилляр; 3 – гибкая трубка; 4 – пробка;

5 – кварцевая ампула; 6 – образец; 7 - печь

Реометр служит для контроля над расходом газа в трубопроводе. Принцип действия его основан на том, что энергия газа, проходящего через какое-либо сопротивление, уменьшается. Если скорость движения газа при этом не меняется, т.е. динамический напор остается постоянным, то должен уменьшаться статический напор, т.е. давление газа на стенки трубопровода. Величина потерь напора зависит от скорости движения газа. Следовательно, измеряя изменение давления газа при прохождении им какого-либо сопротивления, можно определить скорость его движения. Таким сопротивлением в реометре служит узкий капилляр 2, проградуированный по тому газу, для измерения скорости движения которого он предназначен (в данной работе – CO_2). Второй частью реометра является манометр. Если газ проходит через капилляр, то

давление его до капилляра больше, чем после него. Это приводит к подъему жидкости в манометре. Обычно предварительно пропускают газ через капилляр с известной скоростью и наблюдают за показаниями манометра. По полученным данным строят градуировочную зависимость «скорость истечения газа – высота подъема жидкости в манометре». Тогда, зная показания манометра, легко определить скорость газа, проходящего через него.

Чувствительность реометра определяется диаметром и формой отверстия капилляра, плотностью газа и жидкости в манометре. Так, например, чем меньше плотность жидкости, занимающей манометр, тем выше его чувствительность.

Необходимая температура в печи (1090–1110 К) устанавливается по заданию преподавателя и поддерживается постоянной в течение опыта. При этих температурах протекает первая стадия диссоциации доломита по уравнению (24).

В опыте используют две навески карбоната разной дисперсности, но одной массы (масса навески указана на рабочем месте у лабораторной установки). Одну из навесок помещают в кварцевую ампулу и плотно закрывают ее резиновой пробкой, соединенной гибкой трубкой с реометром. Ампулу помещают в печь. Дают выдержку 30–40 секунд, необходимую для разогрева доломита до заданной температуры и выхода избытка получающегося при тепловом расширении газа. После этого включают секундомер и фиксируют показания реометра во времени. Результаты заносят в таблицу (табл. 4).

По окончании разложения опыт повторяют с навеской второй фракции карбоната. После опытов с помощью градуировочной зависимости определяют скорость выделения газа.

По опытным данным строят зависимость скорости выделения CO_2 (мл/с) от времени, определяют количество выделившегося газа CO_2 ($n_{\text{CO}_2}^{\text{опыт}}$) и степень диссоциации доломита (α).

Площадь под опытными кривыми равна объему выделившегося в ходе реакции газа CO_2 , поэтому $n_{\text{CO}_2}^{\text{опыт}}$ находят из уравнения

$$pV_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2}^{\text{опыт}} RT, \quad (26)$$

где $p = 10^5$ Па, $T = 298$ К.

Отношение $n_{\text{CO}_2}^{\text{опыт}}$ к числу молей CO_2 в исходной навеске (n_{CO_2}) характеризует степень диссоциации (α).

Число молей CO_2 в исходной навеске можно определить из стехиометрии реакции (24). Видно, что при диссоциации одного моля доломита выделяется один моль CO_2 . Следовательно:

$$\frac{m_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}}{M_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = n_{\text{CO}_2} \cdot \quad (27)$$

Таблица 4

Результаты измерений скорости диссоциации карбоната

| Крупная фракция | | Мелкая фракция | | Скорость реакции, мл/с | |
|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|-----------------------|
| Показания реометра, мм | τ , с | Показания реометра, мм | τ , с | <i>Крупная фракция</i> | <i>Мелкая фракция</i> |

В ВЫВОДАХ НЕОБХОДИМО ОТРАЗИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ:

1. Зависимость скорости диссоциации карбоната от времени.
2. Влияние дисперсности карбоната на эту зависимость.
3. Зависимость степени диссоциации от дисперсности карбоната.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как начинается процесс разложения карбоната кальция? Что такое «активные центры»?
2. Как связан инкубационный период со степенью дисперсности карбоната?
3. Почему граница раздела «карбонат-оксид» считают катализатором процесса?
4. В чем заключается автокаталитичность реакции диссоциации карбоната?
5. Какие реакции называются топохимическими?
6. На чем основан принцип действия реометра?
7. Чем определяется чувствительность реометра?
8. Какой стадией лимитируется скорость диссоциации карбоната в начальный и последующий периоды реакции?

Работа № 10.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Известно, что при взаимодействии углерода с кислородом образуются монооксид и диоксид углерода



Эти реакции происходят на границе раздела твердой и газообразной фаз и, следовательно, являются гетерогенными. Для них характерна многостадийность процесса горения, из которого можно выделить несколько последовательных этапов:

- 1) Диффузия кислорода из атмосферы к границе раздела фаз;
- 2) Адсорбционно-химическое взаимодействие;
- 3) Удаление продуктов из зоны реакции.

Таким образом, процесс включает в себя две категории стадий: диффузионную (1-й и 3-й этапы), адсорбционно-химическую (2-й этап). Скорость наиболее затрудненной из них определяет скорость суммарной реакции.

При пониженных температурах лишь незначительное количество молекул кислорода из числа достигающих поверхности графита вступают с ним в реакцию, так как для этого они должны обладать энергией, большей или равной энергии активации. В этом случае скорость химического взаимодействия мала и выравнивание концентраций газов у поверхности угля и в объеме газовой фазы успевает завершиться, не задерживая процесса горения. Другими словами, константа скорости диффузии $K_{\text{диф}} = \frac{D}{\delta}$ в выражении для скорости гетерогенной реакции

$$v = \frac{p_{\text{O}_2}}{\delta + \frac{1}{\kappa}} \quad (29)$$

окажется большей по сравнению с константой адсорбционно-химического взаимодействия κ . Скорость процесса в этих условиях меняется с температурой по экспоненциальному закону

$$v = v_{\text{хим. реакции}} = A \cdot \exp(-E / RT), \quad (30)$$

где E – энергия активации (минимальное значение кинетической энергии, с которой частицы движутся друг к другу, необходимое для того, чтобы встреча была эффективной (рассчитывается для одного моля элементарных актов)); A – сложная функция, зависящая

от состава газовой фазы, величины и характера поверхности графита, наличия в нем примесей и т.п.

При пониженных температурах процесс протекает в кинетическом режиме, т.е. лимитирующим является этап (2).

Напротив, при высоких температурах химическая реакция протекает с меньшими затруднениями. Значительная часть молекул окислителя обладает необходимым избытком энергии и, достигая поверхности графита, вступает с ним в реакцию. Это приводит к обеднению близлежащего слоя газа молекулами кислорода и обогащению его продуктами реакции. Поскольку скорость химического взаимодействия растет с температурой по экспоненциальному закону (30), а скорость диффузии газов пропорциональна лишь T^n ($n \approx 1,7$), то при достаточно высоких температурах скорость всего процесса начнет определяться скоростью диффузии, т.е.

$$v = v_{\text{диф}} = D\omega \frac{C - C_{\omega}}{\delta} = BT^{1.7} \frac{\omega}{\delta}, \quad (31)$$

где D – коэффициент диффузии, ω – площадь поверхности, C и C_{ω} – концентрации окислителя в объеме газовой фазы и на поверхности графита.

Для промежуточных температур такое выявление режима процесса горения затруднено, т.к. кинетическая или диффузионная стадии протекают с соизмеримыми торможениями; этот режим называется смешанным, и скорость реакции определяется в соответствии с уравнением (29).

Выявление режима гетерогенной реакции имеет практическое значение. Так, определив режим реакции, можно из общих соображений указать способы увеличения (или, если это необходимо, уменьшения) ее скорости. Так, например, общий путь повышения скорости реакции – увеличение температуры. Но в кинетическом режиме этот путь эффективнее, чем в диффузионном, поскольку скорость реакции меняется в первом случае по экспоненциальному закону (30), а во втором – по закону, близкому к квадратичному (31).

Введение катализатора, увеличивающего скорость собственного химического акта, приведет к росту скорости реакции, протекающей в кинетическом режиме. Эффективное перемешивание газовой фазы с целью воздействия на диффузионные этапы 1 и 3 увеличивает скорость реакции, протекающей в диффузионном режиме, и не повлияет на скорость реакции, где затрудненными являются адсорбционно-химические стадии.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Скорость реакции определяется по убыли массы графитового образца.

Для непрерывной регистрации изменения массы образца со временем применяется механоэлектрический преобразователь (МЭП) (рис. 5). Прибор позволяет преобразовать изменение массы образца в электрический сигнал.

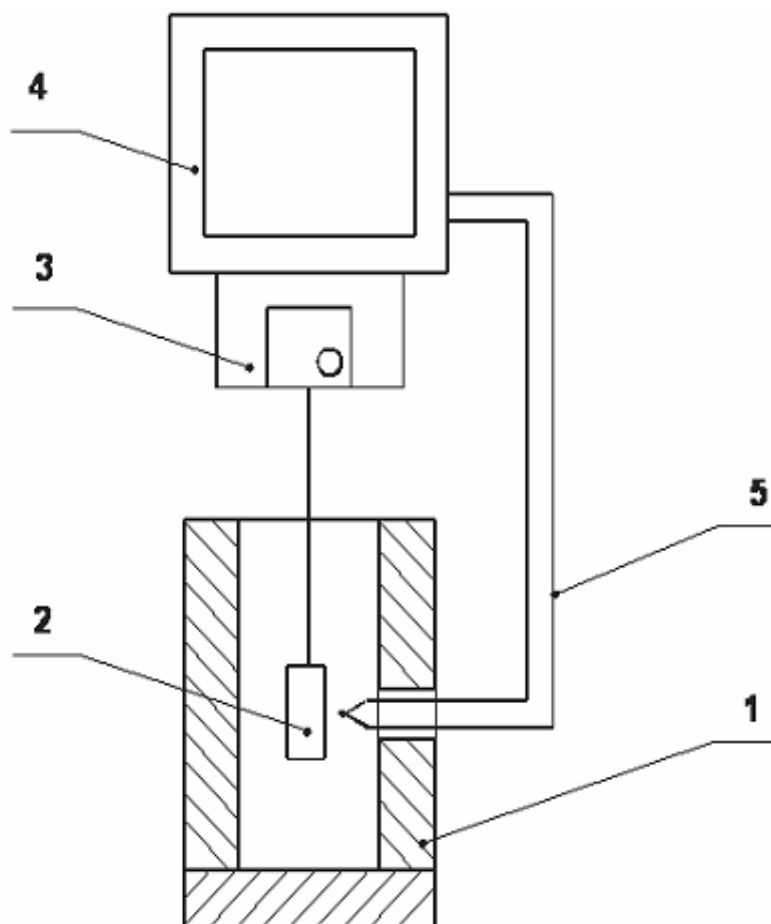


Рис.5. Схема установки: 1 – печь электрического сопротивления; 2 – образец графита;
3 – механоэлектрический преобразователь; 4 – самопишущий потенциометр; 5 – термопара

Для проведения опыта необходимо осторожно поместить графитовый образец в разогретую до температуры 350–450⁰С печь. Включить тумблер «прибор» на потенциометре, переключатель входного сигнала, поступающего на потенциометр, поставить в положение «масса» и уравновесить массу графитовой пластинки при помощи ручки «установка нуля».

Поскольку в ходе реакции начальная масса графита уменьшается с течением времени, то нулевая точка отсчета выбирается в правой части диаграммной ленты потенциометра. Перемещение диаграммной ленты достигается включением тумблера

«диаграмма» и осуществляется с постоянной скоростью. После проведения опыта на диаграмме имеются две зависимости (рис.6) - «изменение температуры – время» и «убыль массы - время».

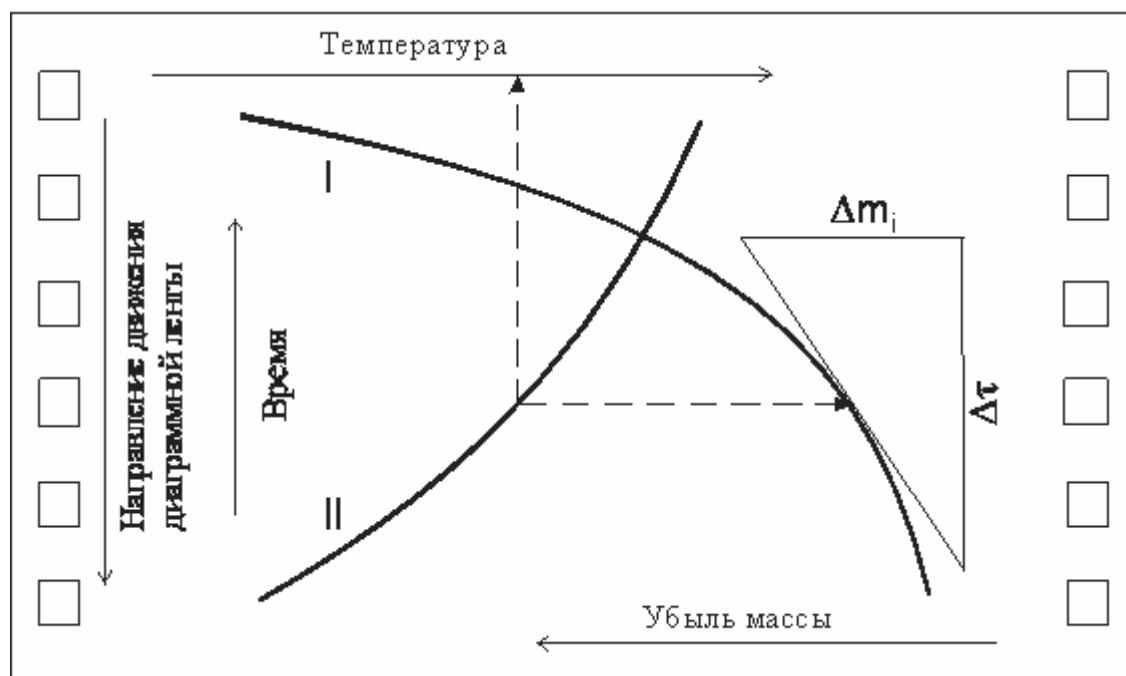


Рис.6. Изменение массы (I) и температуры (II) со временем

По диаграммной ленте графическим дифференцированием зависимости «убыль массы – время» определяют скорость процесса $v = \frac{\partial m}{\partial \tau}$ при нескольких температурах.

Результаты заносят в табл. 5 и строят график зависимости $\ln v - 1/T$.

Таблица 5

Результаты опыта

| № n/n | t, °C | T, К | 10 ³ /T, К ⁻¹ | v, мг/с | ln v |
|-------|-------|------|-------------------------------------|---------|------|
| | | | | | |

Согласно уравнению (30) для кинетического режима реакции, справедлива линейная зависимость в координатах $\ln v - 1/T$. Действительно, логарифмируя уравнение (30), получим

$$\ln v_{хим} = \ln A - \frac{E}{R T} \quad (32)$$

Считая, что $y \equiv \ln v_{хим}$, $a \equiv \ln A$, $b \equiv -E/R$, $x \equiv 1/T$, уравнение (32) можно записать в виде прямолинейной функции $y = a + bx$.

Тогда энергию активации E находят по тангенсу угла α наклона прямой в координатах $\ln v - 1/T$, как $E = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha$ ($E > 0$, $\operatorname{tg} \alpha < 0$).

Из графика также определяют интервал температур, в котором реакция протекает в кинетическом режиме.

В ВЫВОДАХ НЕОБХОДИМО ОТРАЗИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ:

1. Зависимость скорости процесса от температуры;
2. Влияние повышения температуры на режим процесса;
3. Определение температурных интервалов, в пределах которых процесс протекает в диффузионном и кинетическом режимах;
4. Способ определения и величину энергии активации химической реакции.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ:

1. Из каких этапов состоит процесс горения углерода в атмосфере воздуха?
2. Как влияет температура на скорость процесса, идущего в различных режимах?
3. Каким образом процесс горения можно переводить из одного режима в другой?
4. Как можно увеличить скорость реакции, протекающей в кинетическом (диффузионном) режиме?

III. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Работа 11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ И АДСОРБЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В данной работе поверхностное натяжение раствора (σ) определяется методом максимального давления в газовом пузырьке. Экспериментальная зависимость σ от концентрации поверхностно-активного вещества используется для расчета концентрационной зависимости адсорбции.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Раствором называется гомогенная система или фаза гетерогенной системы, состоящая из двух или более чистых веществ, концентрации которых можно в определенных пределах изменять непрерывно.

Простейшие составные части раствора, которые могут быть выделены в чистом виде, называются компонентами раствора. Между компонентами в растворах имеются физические и нередко химические взаимодействия.

Основными параметрами, характеризующими состояние растворов, являются давление, температура и концентрация компонентов.

Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие того, что в объеме частицы имеют большее число соседей, чем в поверхностном слое. При выходе частицы в поверхностный слой часть ее связей разрывается, следовательно, при образовании поверхности затрачивается работа, необходимая для разрыва исчезающих связей (рис. 7).

Работу обратимого изобарно-изотермического процесса, затрачиваемую на образование единицы поверхности, называют *поверхностным натяжением*.

Если поверхность уменьшается ($\Delta\omega < 0$), то система может совершать работу

$$A = -\sigma \cdot \Delta\omega, \quad (33)$$

где ω – площадь поверхности.

Уменьшение поверхности сопровождается понижением энергии Гиббса

$$-\Delta G = A = -\sigma \cdot \Delta\omega \quad (34)$$

и, следовательно, является самопроизвольным процессом.

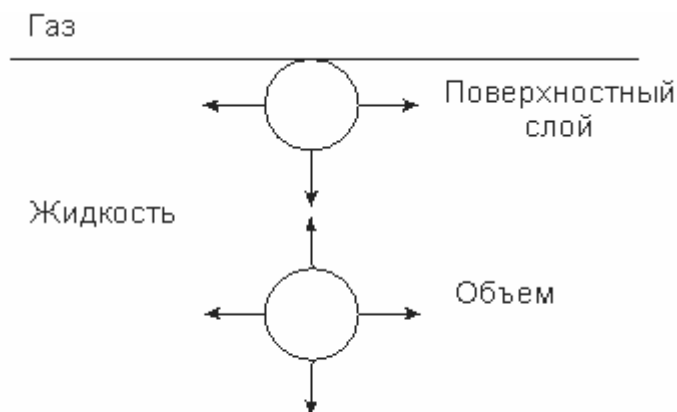


Рис.7. Схема возникновения поверхностного натяжения

Поскольку поверхностное натяжение численно равно работе разрыва связей, то чем выше энергия связей, тем больше величина σ . Измерение поверхностного натяжения раствора и его концентрационной зависимости дает информацию о строении поверхностного слоя и силах межчастичного взаимодействия.

Силы взаимодействия между различными частицами в растворах неодинаковы. Частицы (атомы, молекулы, ионы), образующие слабые связи, вытесняются в поверхностный слой, так как для разрыва этих связей требуется меньше энергии, чем для разрыва сильных связей; следовательно, поверхностное натяжение при этом уменьшается. Например, добавка в жидкое железо несколько сотых долей процента кислорода или серы приводит к уменьшению поверхностного натяжения с 1800 до 1000 мДж/м²; при этом поверхностные концентрации добавок в сотни раз превышают объемные. Такие вещества, концентрирующиеся в поверхностном слое и понижающие натяжение, называют *поверхностно-активными*. Добавки, повышающие натяжение, называются *поверхностно-инактивными*; их концентрация в поверхностном слое меньше, чем в объеме.

Разность числа молей i -го компонента в объемах сравнения, выбранных в поверхностном слое и в глубине фазы, отнесенная к единице поверхности, называется *адсорбцией*. По определению Гуггенгейма объемы сравнения должны содержать одинаковые общие количества молей. Количественно адсорбцию выражают в моль/м²:

$$\Gamma_i = (n_i^\sigma - n_i^V) / \omega, \quad (35)$$

где Γ_i – адсорбция, n_i^σ и n_i^V – соответственно, число молей компонента в поверхностном слое и в объемном слое сравнения, ω – площадь поверхности.

При изучении поверхностных свойств растворов адсорбцию можно рассчитать из опытных данных « σ – состав» по варианту (n) Гуггенгейма

$$\Gamma_i = -\frac{a_i \cdot (1 - X_i)}{RT} \frac{d\sigma}{da_i}, \quad (36)$$

В этом случае необходимо экспериментальное определение зависимости поверхностного натяжения от активности $\sigma = f(a_i)$.

В случае разбавленных растворов ($d \ln a = d \ln C_i$) определение адсорбции значительно упрощается.

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \frac{d\sigma}{dC_i}, \quad (37)$$

где C_i – концентрация i -го компонента, T , К – температура, при которой проводится эксперимент. Величину $d\sigma/dC_i$ находят графическим дифференцированием концентрационной зависимости поверхностного натяжения при постоянной температуре.

Если в объеме концентрация поверхностно-активного вещества невелика, а в поверхностном слое – близка к насыщению, то на изотерме адсорбции (зависимости Γ_i от концентрации) появляется максимум.

Сущность используемого в данной работе метода определения поверхностного натяжения по максимальному давлению в газовом пузырьке заключается в следующем. При выходе пузырька газа из капилляра в жидкость радиус кривизны пузырька сначала убывает, а затем, достигнув минимума, начинает возрастать (рис. 8).

Минимальное значение радиуса кривизны соответствует пузырьку, имеющему форму полусферы; в этом случае радиус кривизны равен радиусу капилляра.

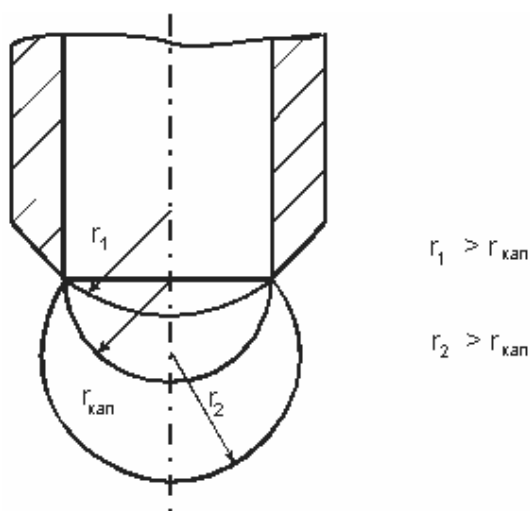


Рис. 8. Образование пузырька

Предполагая, что при образовании пузырька работа расширения газа совершается против сил поверхностного натяжения, можно получить следующее соотношение для расчета поверхностного натяжения

$$\sigma = \frac{p_{\max} \cdot r_{\text{кап}}}{2}. \quad (38)$$

Радиус капилляра $r_{\text{кап}}$, учитывающий систематическую погрешность установки, удобно найти по какой-либо жидкости с известным натяжением σ'

$$r_{\text{кап}} = \frac{2\sigma'}{p'_{\max}}. \quad (39)$$

Тогда для изучаемого раствора с неизвестным значением поверхностного натяжения σ_x , подставляя (39) в (38), получим

$$\sigma_x = \frac{p_{\max}}{2} \frac{2\sigma'}{p'_{\max}} = \sigma' \frac{p_{\max}}{p'_{\max}}, \quad (40)$$

где p'_{\max} – максимальное давление газового пузырька в эталонной жидкости, а p_{\max} – максимальное давление газового пузырька в растворе заданного состава.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Схема установки для определения концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов приведена на рис. 9.

Для измерения поверхностного натяжения капилляром (1) касаются поверхности жидкости. Положение капилляра регулируется микровинтом (2). Подключенный к капилляру (1) компрессор (3) служит для создания избыточного давления. Чтобы формирование пузырька проходило в равновесных условиях, устанавливают краном (4) минимально возможную скорость подачи газа (примерно 10 пузырьков в минуту). Затем включают микроманометр (5) и фиксируют величину максимального давления по величине подъема жидкости в трубке микроманометра.

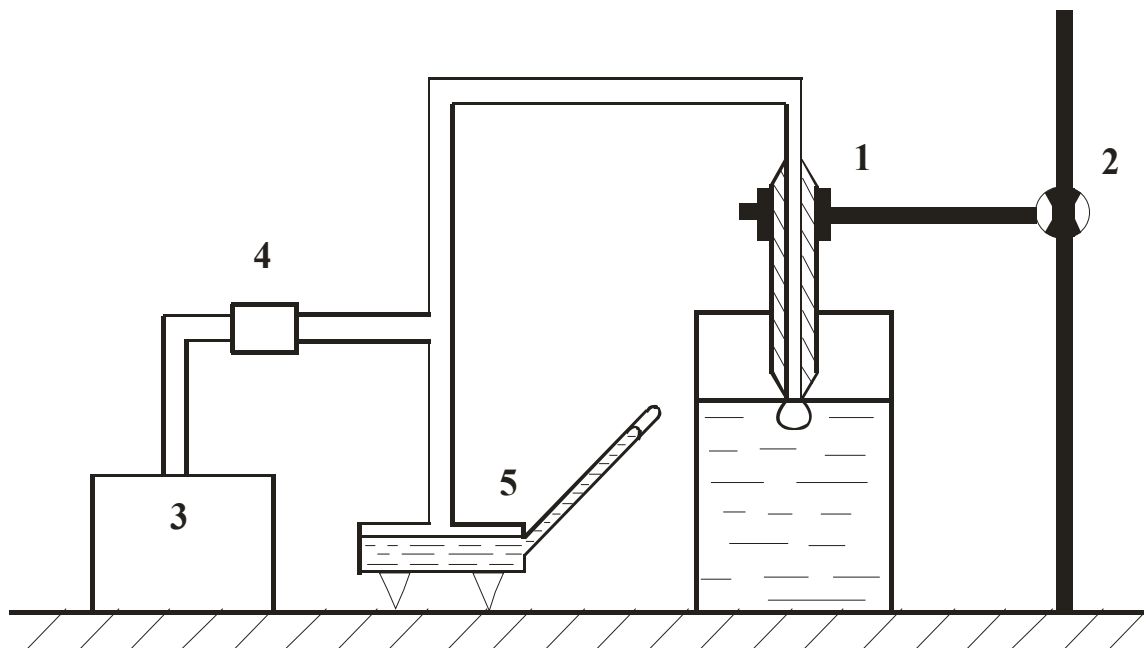


Рис. 9. Схема установки: 1 - капилляр; 2 - микровинт; 3 - компрессор;
4 - регулятор расхода газа; 5 - микроманометр.

Опыт начинают с дистиллированной водой ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8 \text{ мДж/м}^2$). Сделав 3–5 измерений, находят среднее значение p_{max} . Затем проводят измерения для водных растворов спиртов различных концентраций (по заданию преподавателя).

Результаты измерений заносят в табл. 6.

Таблица 6

| № | Концентрация спирта | p_{max} , мм.ст. | | | | σ , мДж/м ² | Γ_i , моль/м ² |
|---|---------------------|---------------------------|---|---|-----|-------------------------------|----------------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | ср. | | |
| | | | | | | | |

По результатам 3 измерений максимального давления определяют среднее значение и рассчитывают величину поверхностного натяжения раствора при данной концентрации.

По данным таблицы строят зависимость поверхностного натяжения от концентрации спирта (для разбавленных растворов) или от активности (для концентрированных растворов). Для определения активности этилового спирта используют график $a_i = f(X_i)$ из приложения, где X_i – мольная доля спирта

$$X_i = \frac{\%i}{M_i} / \sum \frac{\%i}{M_i}$$

Графическим дифференцированием полученных кривых находят величины $d\sigma/dC_i$ или $d\sigma/da_i$ и вычисляют адсорбцию. После этого строят зависимости адсорбции от состава раствора. Делают выводы о поверхностных свойствах изучаемых систем.

В ВЫВОДАХ НЕОБХОДИМО ОТРАЗИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ:

1. Зависимость поверхностного натяжения раствора от его состава;
2. Зависимость адсорбции растворенного вещества от состава раствора.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В результате чего возникает поверхностное натяжение?
2. Какие вещества называют поверхностно-активными?
3. Что такое адсорбция?
4. В чем заключается сущность метода максимального давления в газовом пузырьке?

Работа № 12. РАБОТА АДГЕЗИИ ФАЗ И УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В данной работе определяют адгезию фаз и угол смачивания твердой поверхности оксидным расплавом в зависимости от их природы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Ряд металлургических процессов: флотация при обогащении руд, удаление неметаллических включений из жидкой стали, нанесение защитных покрытий, устранение пригара на отливках зависит от поверхностных явлений на границе контактирующих фаз. Поверхностные свойства в этом случае определяют ряд важных характеристик: работу адгезии и когезии, смачиваемость.

Адгезия фаз W_A есть работа их обратимого изотермического разделения, отнесенная к единице межфазной поверхности. Адгезию можно рассчитать, если известны межфазное натяжение σ_{12} (рис. 10 состояние А) и поверхностные натяжения контактирующих фаз σ_1, σ_2 (рис.10 состояние Б)

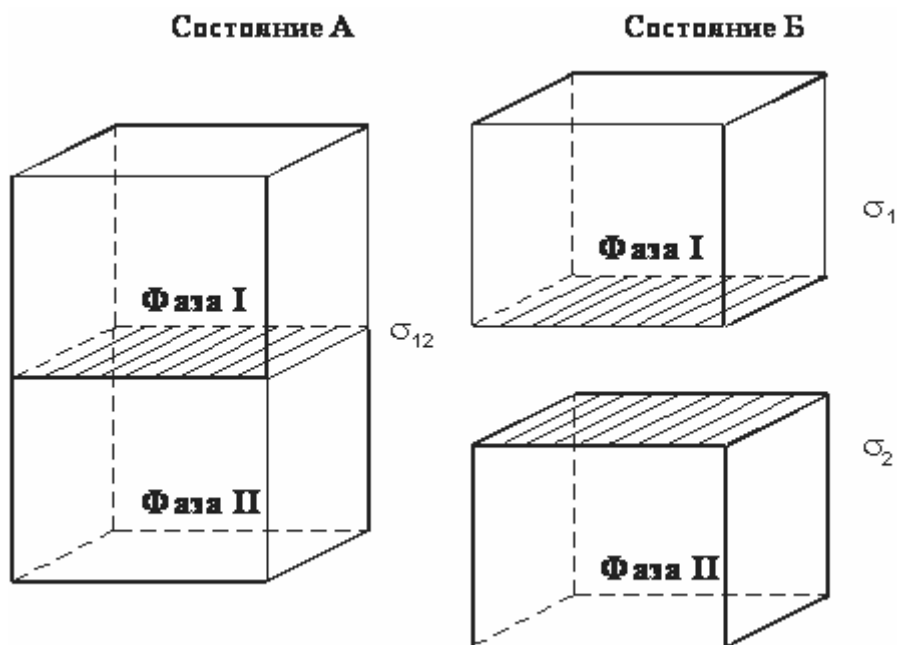


Рис.10. К определению работы адгезии фаз

$$W_A = \sigma_2 + \sigma_1 - \sigma_{12}. \quad (41)$$

Когда одна из фаз является твердой, например I, то экспериментальное определение ее поверхностного натяжения на границе с газом σ_1 и межфазного с расплавом σ_{12} затруднено, поэтому при расчетах исключают в уравнении (41) разность $\sigma_1 - \sigma_{12}$, используя дополнительные данные о смачивании твердых поверхностей расплавами.

Смачивание характеризуют величиной равновесного угла, Θ , который образует капля с твердой поверхностью (см. рис. 11).

Этот угол, называемый углом смачивания, связан с поверхностными σ_1, σ_2 и межфазным σ_{12} натяжениями соотношением:

$$\cos \Theta \approx \frac{\sigma_1 - \sigma_{12}}{\sigma_2} \quad (42)$$

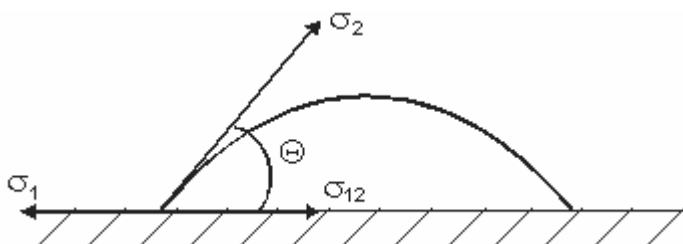


Рис.11. Схема действия поверхностных сил на границе раздела жидкой, твердой и газообразной фаз

Угол смачивания – это равновесный угол, лучи которого исходят из точки периметра смачивания, один направлен по касательной к поверхности капли и совпадает с направлением вектора σ_2 , а второй – по границе раздела фаз и совпадает с направлением вектора σ_{12} .

После замены разности $\sigma_1 - \sigma_{12}$ в уравнении (42) получим выражение для расчета

$$W_A = \sigma_2(1 + \cos \Theta) \quad (43)$$

работы адгезии фаз, если известно поверхностное натяжение жидкости работы σ_2 и угол смачивания ею твердого тела.

Из уравнения (43) следует, что в том случае, когда жидкость полностью не смачивает твердое тело ($\Theta = 180^\circ$), величина работы адгезии равна $W_A = 0$. Напротив, при полном смачивании ($\Theta = 0^\circ$) работа адгезии фаз максимальна и равна удвоенному значению поверхностного натяжения жидкости, $W_A = 2\sigma$, т.е. ее когезии $W_A = W_K$ – работе обратимого изотермического разделения однородной фазы единичной площади сечения.

При анализе металлургических процессов адгезию рассматривают как физико-химическую характеристику прочности сцепления фаз, а когезию – прочности фазы.

Характеристики смачивания можно регулировать, изменяя состав расплава. Дело в том, что межфазное натяжение σ_{12} в зависимости от природы вводимого компонента может изменяться в значительно более широких пределах, чем σ_1 и σ_2 и, поэтому, оно может, в основном, определять изменение угла смачивания и адгезии фаз. Введение в оксидный расплав поверхностно-активных веществ (FeO , B_2O_3 , Cr_2O_3) снизит σ_{12} , что приведет к росту $\cos \Theta$ (см. формулу 42), а сам угол смачивания уменьшится, адгезия возрастет.

Величина угла смачивания также зависит от природы химической связи в контактирующих фазах. В системах с металлическим характером связей (металлические расплавы на металлах) или ионным (оксидные расплавы на оксидах) смачивание хорошее. Если расплавленный оксид контактирует с веществами, имеющими ковалентные связи (алмаз, графит), то угол смачивания возрастает, а адгезия фаз оказывается на порядок меньше, чем в предыдущих системах.

Для расчета адгезии фаз по уравнению (43) в работе экспериментально определяют поверхностное натяжение σ_2 и угол смачивания Θ . Для этого используют метод лежащей капли, который одновременно позволяет найти плотность, поверхностное натяжение жидкости и угол смачивания ею твердой поверхности.

Действительно, определив размеры изображения капли (рис. 12) и вычислив истинные ее размеры с учетом коэффициента увеличения, можно найти ее объем по формуле усеченного эллипсоида вращения

$$V = \pi L^2 \left(H + h - \frac{H^3 + h^3}{3h^2} \right), \quad (44)$$

а затем, зная массу, определить плотность жидкости

$$\rho = m/V. \quad (45)$$

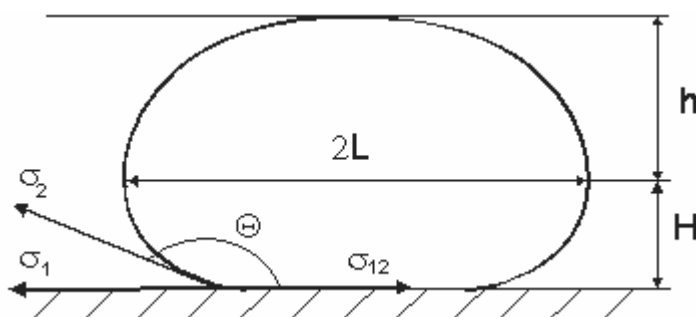


Рис.12. Размеры профиля капли, используемые при расчетах поверхностного натяжения

Для расчета поверхностного натяжения

$$\sigma = \rho \cdot g \cdot a^2 \quad (46)$$

необходимо знать капиллярную постоянную a (м) ($g=9,8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения). Для этого используют уравнение, аппроксимирующее зависимость капиллярной постоянной от размеров капли,

$$a^2 = \frac{\sigma}{g \cdot \rho} = \frac{h^2}{\left[1.4596 + 0.4297 \cdot \left(\frac{h}{L} \right) - 0.5128 \left(\frac{h}{L} \right)^2 - 1.0566 \left(\frac{h}{L} \right)^3 \right]}, \quad (47)$$

или специальную компьютерную программу

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В работе определяются адгезия фаз и угол смачивания оксидным расплавом твердой подложки. В качестве оксидного расплава используют систему $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ с добавлением V_2O_5 или Cr_2O_3 . Состав оксидного расплава задается преподавателем перед началом выполнения работы. Материал твердой подложки: корунд или графит.

Принципиальная схема установки для определения поверхностного натяжения расплава методом лежащей капли приведена на рис. 13.

В горизонтальную печь электрического сопротивления 1 помещается исследуемый образец 2 на подложке 3 (масса образца определяется после опыта). При заданной температуре (по указанию преподавателя) добиваются четкого изображения капли на матовом стекле 4 проекционного устройства 5. Профиль капли зарисовывают на кальку, а затем измеряют h' , H' , $2L'$, Θ .

Истинные размеры капли h , H , $2L$ находят с учетом того, что на матовом стекле получено ее увеличенное изображение. Коэффициент увеличения K можно приближенно найти как: $K = 2L' / 2L$, где $2L$ – истинный экваториальный диаметр, определенный по размеру застывшей капли после опыта.

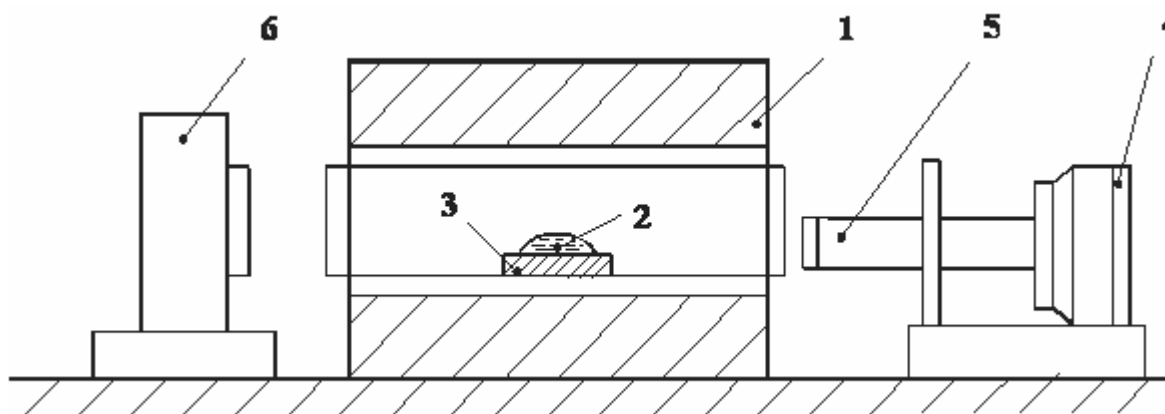


Рис.13. Схема установки по определению поверхностных свойств расплавов при повышенных температурах: 1 – печь сопротивления; 2 – капля; 3 – подложка; 4 – матовое стекло; 5 – проекционное устройство; 6 – подсветка

Значения L , h , H и угла смачивания Θ заносят в табл. 7. Они являются основанием для расчета величин V , ρ , σ и W_A по уравнениям (43) – (47).

Таблица 7

| № | Размеры капли, мм | | | Θ | $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ | σ , мДж/м ² | W_A , мДж/м ² |
|---|-------------------|-----|-----|----------|--|-------------------------------|----------------------------|
| | L | h | H | | | | |
| 1 | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | |

В ВЫВОДАХ НЕОБХОДИМО ОТРАЗИТЬ СЛЕДУЮЩЕЕ:

1. Зависимость смачиваемости и адгезии контактирующих фаз от их природы.

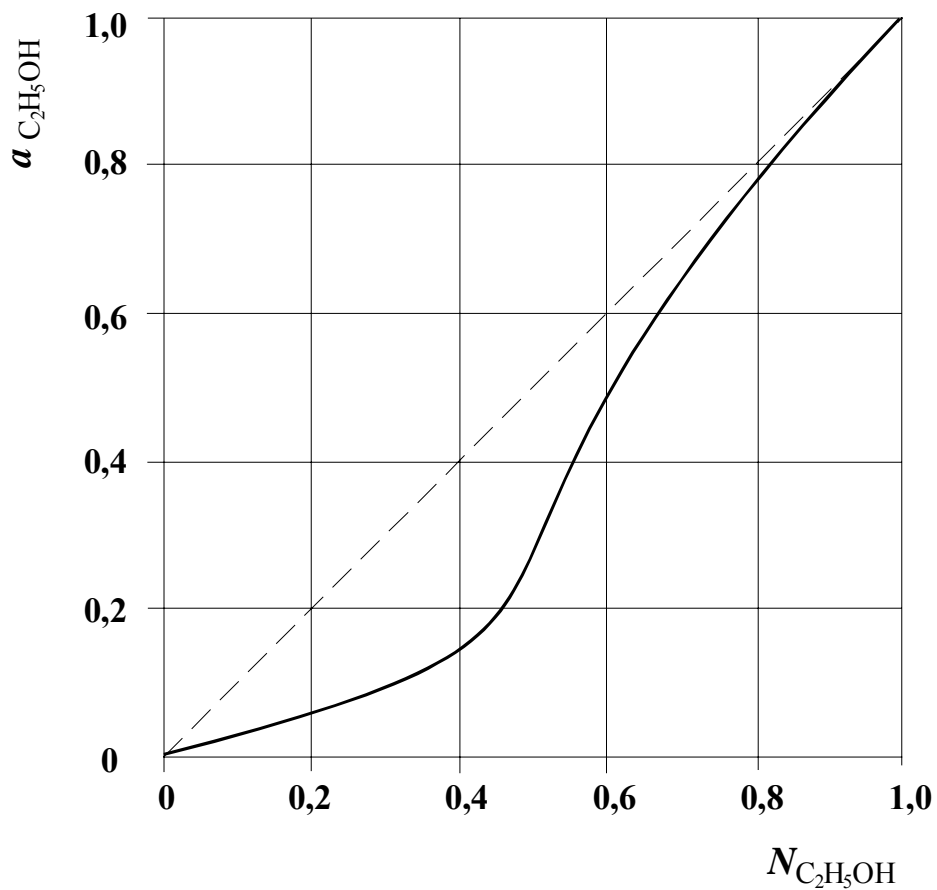
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое адгезия фаз?
2. Какие экспериментальные величины необходимо определить для расчета работы адгезии фаз?
3. При каком угле смачивания адгезия максимальна (минимальна)?
4. Как можно изменить смачивание твердой поверхности жидкой каплей?
5. Что такое адгезия фаз?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Сотников, А.И., Ватолин, А.Н. Элементы физической химии металлургических процессов: учебное пособие / Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004, 125 с.
2. Жуховицкий, А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. Учебник. М. : Металлургия, 1987.
3. Стромберг, А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Учебник. М. : Высшая школа, 1988.
4. Попель, С.И., Сотников, А.И., Бороненков, В.Н. Теория металлургических процессов. М. : Металлургия, 1986. 463 с.
5. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах. М. : Металлургия, 1994. 440 с.

**Зависимость активности этилового спирта $a_{C_2H_5OH}$ в системе
 $C_2H_5OH-H_2O$ от его мольной доли**



Учебное электронное текстовое издание

Добрынина Наталья Юрьевна
Невидимов Владимир Николаевич
Сангалова Ирина Семеновна

**КИНЕТИКА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

Редактор *Н.В. Лутова*
Компьютерная верстка *Н.В. Лутова*

Рекомендовано РИС ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
Разрешен к публикации 06.12.05.
Электронный формат – PDF
Формат 60x90 1/8

Издательство ГОУ-ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: sh@uchdep.ustu.ru

Информационный портал
ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
<http://www.ustu.ru>