

Варламова Т.М.

**СПЕЦИАЛЬНЫЙ КУРС ЛЕКЦИЙ
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«НЕВОДНЫЕ РАСТВОРЫ
В ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ»**

ДЛЯ СТУДЕНТОВ 4 КУРСА ИНСТИТА ХИМИИ СГУ

Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского

Лекция №1

Систематическое исследование неводных растворов начато в конце 19 века. С тех пор выполнено огромное число работ в области электрохимии, химической технологии, в результате которых неводные растворители не только нашли применение в лабораторной практике, но сыграли значительную роль в развитии ряда традиционных и новейших отраслей промышленности. Например, очистка нефтепродуктов осуществляется с использованием жидкого сернистого газа, жидкий фтороводород применяется при получении высокооктановых бензинов и консерванта биопрепаратов. Далее, внедрение в практику экстракционных процессов, синтез безводных препаратов, электролиз растворов солей активных металлов. В связи с решением ряда экологических проблем, в частности, вопросы внедрения и разработки безотходной технологии могут найти свое решение в результате применения неводных растворов. Значительна роль неводных растворов и в теоретическом отношении. Не секрет, что к настоящему времени еще не завершена разработка общей теории растворов. Поэтому неводные растворители и растворы на их основе существенным образом способствуют пониманию целого ряда вопросов состояния вещества в растворе.

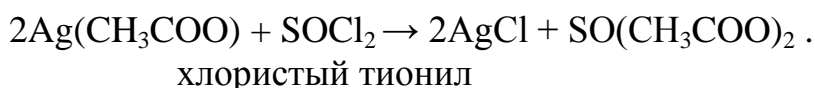
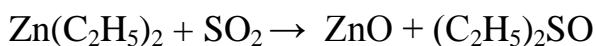
В настоящий момент времени неводные растворы – полноправный раздел химии, существующий более 50 лет.

СИНТЕЗ. Нередко синтез в водном растворе не м. б. проведен из-за малой растворимости одного из компонентов реакции в воде. Особенно часто приходится сталкиваться с этим, когда осуществляются реакции с участием органических соединений, не содержащих гидрофильных групп (-ОН, -СООН и др.).

Применение неводного растворителя в ряде случаев позволяет существенно повысить выход продуктов реакции по сравнению с водным раствором.

Выход будет повышаться в тех процессах, равновесие которых существенно сдвигается вправо при понижении диэлектрической проницаемости (у большинства неводных растворителей ДП меньше, чем у воды). Наконец, замена воды неводным растворителем позволяет существенно изменить скорость процесса. Иногда необходимо замедлить процесс по сравнению с водным

раствором. Особенно целесообразно применение неводной среды в реакциях синтеза, когда сам растворитель принимает участие в реакции. Например, синтез амидов многих металлов – этот процесс м.б. проведен лишь в жидком аммиаке. Осуществление реакций в гидразине позволяет получить многие производные этого основания. Производные сернистого ангидрида легко получаются при проведении реакций в жидком SO_2 :



ЭЛЕКТРОЛИЗ неводных растворов солей металлов

Многие металлы (около сорока) по тем или иным причинам не выделены из водных растворов электролизом. Однако при электролизе неводных растворов солей металлов этот процесс возможен, т.к.

- Отсутствует ион H_3O^+ , вмешивающийся в катодный процесс;
- Отсутствует процесс гидролиза солей, имеющий место в водных растворах.

Кроме того, расширяется возможность составления электролитных ванн, поскольку необязательно использовать индивидуальный растворитель. Комбинируя неводные растворители с различными свойствами, можно получить электролит, удовлетворяющий самым строгим требованиям.

Много лет в ряде лабораторий различных стран велась напряженная работа по созданию электролита для выделения алюминия из неводных растворов. Известно, что электролиз солевых расплавов алюминия идет при очень высокой температуре. Это обстоятельство, а также выделение при электролизе токсичных соединений фтора, заставило исследователей искать пути низкотемпературного электроосаждения алюминия, что было осуществлено впервые советскими учеными. Электролиз электролитов на основе алюминия позволяет получать как алюминиевые покрытия, так и производить рафинирование алюминия в целях очистки.

Na_3AlF_6 – криолит, исходное сырье для получения алюминия.

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Обсуждение состояния неводных растворителей и растворов на их основе следует начать с классификации растворителей. Следует отметить, что любая классификация учитывает один или ряд признаков, с помощью которых на качественной или количественной основе происходит деление растворителей на определенные группы. Такой подход предполагает несколько типов классификаций, в основе которых лежит учет двух категорий свойств: физических и химических.

Классификации, основанные на учете физических свойств растворителей

Среди важнейших физических свойств жидкостей на первый план выдвигаются диэлектрические свойства и вязкость.

По диэлектрической проницаемости (ДП или ϵ) растворители подразделяются на ряд групп:

- Растворители с низкой величиной ДП ($\leq 10 - 12$);
- Растворители средней полярности ($12 < \text{ДП} < 40$);
- Растворители с высоким значением ДП (> 40).

Однако не все так однозначно! В последние годы появились растворители с ДП > 100 . Это алкиламиды алифатических карбоновых кислот. В качестве примера можно привести N-метилацетамид (ДП при 25°C поразительно велика 187, температура плавления этого растворителя $29,5^\circ\text{C}$).

Свойства электролитов в данном растворителе необычны. Основность N-метилацетамида выше, чем у воды (ДП (воды) = 78), следовательно, энергия сольватации протона N-метилацетамидом д.б. выше, чем энергия сольватации водой. Кроме того, значительная величина ДП должна решительно повысить силу кислот в этом растворителе по сравнению с водой. Однако сила кислот в метилацетамиде значительно меньше, чем в воде. Объяснение необычного поведения метилацетамида пока не существует.

Одновременно с ДП достаточно часто обсуждается ряд производных таких как: дипольный момент и поляризуемость. Учет ДП оказывается весьма полезным при выборе растворителя для веществ той или иной химической

природы. Например, ионные вещества лучше растворимы в высокополярных растворителях.

Переходим ко второму физическому свойству – вязкости. Известно, что кинетические процессы (перенос электрического тока, диффузия и др.) регламентируются вязкостью среды. По этому параметру выделяют три группы растворителей:

- Растворители с низкой вязкостью ($\eta < 2$ спз) (вода, спирты, ТГФ);
- Растворители, характеризующиеся средними значениями вязкости ($2 < \eta < 10$) (анилин, бензиловый спирт);
- Растворители с высокой вязкостью ($\eta > 10$) (серная кислота, диэтиленгликоль). Глицерин – 945 спз при 25°C.

Наряду с ДП и вязкостью в зависимости от научно-исследовательских задач в основе классификации можно воспользоваться и другими физическими свойствами, например, температура кипения растворителя:

низкокипящие $< 100^\circ\text{C}$ (эфирь, спирты, сероуглерод, АН);

среднекипящие 100-150°C (ДМФА);

высококипящие $> 150^\circ\text{C}$ (ПК, серная кислота, нитробензол и др.),

температура замерзания, теплота испарения, поверхностное натяжение и др.

Классификации, основанные на учете химических свойств растворителей

Образование раствора сопровождается взаимодействием растворителя с растворимым веществом. Это взаимодействие носит двойственный характер. С одной стороны, это электростатический (универсальный, неспецифический) характер; а с другой – химический (специфический). Поэтому существует ряд классификаций, учитывающих химическую природу растворителя. Рассмотрим их.

Прежде всего, следует отметить естественно сложившуюся **первую классификацию органических веществ**, в соответствии с которой выделяют: классы углеводородов(УВ), спиртов, эфиров, альдегидов и др. Каждый класс может иметь внутреннее деление, например, простые эфиры, сложные, циклические. Однако эта классификация м.б. использована лишь на первоначальном этапе выбора растворителя. Ограниченность ее применения состоит

в том, что она лишена каких-либо количественных основ. И, второе, она учитывает лишь сугубо химические свойства растворителей.

Вторая классификация основана на учете кислотно-основных свойств. В зависимости от участия в кислотно-основном взаимодействии растворители делятся на протолитические и апротонные. Протолитические растворители проявляют протонодонорную или протоноакцепторную функцию по отношению к растворяемому веществу. Апротонные растворители не способны вступать в кислотно-основное взаимодействие, связанное с переносом протона (УВ, четыреххлористый углерод и др.) Однако эта классификация условна: апротонные растворители в особых условиях способны проявлять как протонодонорные, так и протоноакцепторные свойства.

Третья классификация Паркера. В ее основе лежит способность растворителя сольватировать ионы. В зависимости от этого растворители делятся:

- **Аполярные апротонные** растворители ($ДП < 15$, $\mu: 0 - 2Д$). К ним относят: УВ, сероуглерод, галогенозамещенные углеводороды;
- **Диполярные апротонные** растворители (ДАР) ($ДП > 15$, $\mu > 2,5Д$). К ним относят: ПК, ДМФА, нитрометан, АН);
- **Протонные**, которые содержат в своем составе функциональные группы, где атом водорода соединен с каким-либо электроотрицательным атомом, вследствие чего подобные растворители способны к образованию водородных связей (пиридин, пиперидин).

Сольватирующая способность растворителей повышается от 1 к 3 группе. Ясно, что сила электролитов в этих растворителях будет увеличиваться, а, следовательно, и растворимость в них ионных и координационных соединений будет возрастать.

Четвертая классификация делит все растворители на донорные и акцепторные. В ходе взаимодействия растворителя с растворенным веществом возможно перераспределение электронной плотности между частицами раствора. Некоторые из них могут оказаться донорами или акцепторами электронных пар в зависимости от своей природы. К примеру, в растворах электролитов катионы являются акцепторами электронных пар. Поэтому соли должны хорошо сольватироваться теми растворителями, молекулы которых

обладают избытком электронной плотности, т.е. могут быть донорами электронных пар. Таким образом, донорные растворители хорошо сольватируют катионы, а акцепторные - лучше сольватируют анионы. В рамках этой классификации была впервые сделана попытка введения количественных критериев в оценку сольватирующей способности донорных растворителей. В качестве такого критерия стало донорное число – ДН. Под ним понимают энтальпию образования химического соединения между растворителем и одним и тем же акцептором, в качестве которого используют пентахлорид сурьмы (SbCl_5). $\text{ДН} = -\Delta H_{\text{SbCl}_5}$. Чем $>$ ДН, тем $>$ сольватирующая способность растворителя. Существуют и иные способы оценки сольватирующей способности. Акцепторные свойства растворителей определяются при спектроскопических исследованиях. При этом оценивается смещение полос поглощения реперных веществ, помещенных в ряд растворителей. Следует отметить, что полученные, таким образом, акцепторные числа (АН) не являются какими-то абсолютными величинами, характеризующими свойства конкретного растворителя, и сами по себе не несут какой-либо информации. Однако, если для ряда растворителей определены донорные или акцепторные числа, то эти растворители могут быть расположены в ряд по нарастанию этого свойства. В этом случае исследователь имеет возможность, сопоставляя донорные или акцепторные числа, осуществить выбор наиболее подходящего растворителя. Значения ДН и АН чисел табулированы в ряде монографий, например, «Физико-химические свойства электролитных неводных растворов» Ю.А.Карапетян, В.Н.Эйчис. В качестве примера можно рассмотреть ряд растворителей по их донорно-акцепторным свойствам.

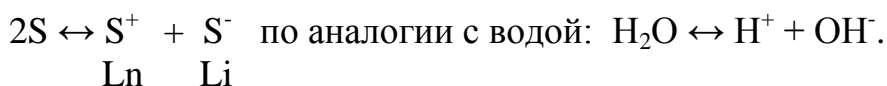
Вещество	Аммиак	Гидразин	Пиридин	ДМФА	Вода	Гексан
ДН	59	44	33	26,6	18	0
АН	-	-	14	16	54,8	0

Пятая классификация

В лабораторной практике в ходе исследования кислотно-основных равновесий при потенциометрическом титровании необходим учет константы автопротолиза (автоионизации) растворителя. Этот критерий может также ис-

пользован для классификации растворителей. Вспомним понятие: **автопротолиз** – самопроизвольный процесс, при котором образование ионов связано с переходом протона от одной молекулы к другой.

Известно, что любое жидкое вещество подвергается автоионизации, образуя лионий- и лиат-ионы:



Константа автопротолиза (K_s) может быть вычислена по уравнению:

$K_s = a_{S^+} \cdot a_{S^-}$ с учетом постоянства (a_s). Чаще прибегают к сопоставлению величин pK_s . Уже упомянутые растворители имеют следующие значения pK_s :

Вещество	Аммиак	Гидразин	Пиридин	ДМФА	Вода	Гексан
pK_s	32,7	24,7	-	29,4	14	-

pK -отрицательная величина десятичного логарифма, по аналогии с pH водных растворов ($pH = -\lg[H^+]$).

Где возможно использование параметра pK_s ? Оказывается в растворителях одной химической природы наблюдается взаимосвязь между величинами констант автопротолиза и другими свойствами растворителей. Например, у протолитических растворителей (отщепляющих протон) уменьшение pK_s сопровождается ростом ДП (рост полярности). В рамках рассматриваемой классификации возникли представления о дифференцирующих и нивелирующих растворителях. Ими пользуются при рассмотрении свойств электролитных растворов.

Суть вопроса легко понять на следующем примере. Пусть ряд кислот образует растворы в двух протолитических растворителях с различными значениями pK_s . У одного из них pK_s существенно выше, чем у другого. В первом, менее полярном, кислоты будут диссоциировать полнее, т.к. их диссоциация ($HA \leftrightarrow H^+ + A^-$) не будет подавляться диссоциацией растворителя и равновесие ($HA \leftrightarrow H^+ + A^-$) в первом растворителе смещается вправо. Каждая из кислот рассматриваемого ряда по этой причине будет характеризоваться, вне зависимости от собственного значения pK_{HA} , именно кислотными свойствами при соблюдении условия $pK_s > pK_{HA}$.

С другой стороны, если в в том же ряду кислот во втором растворителе соблюдается условие $pK_{\text{HA}} > pK_{\text{S}}$, то диссоциация некоторых из них будет подавляться диссоциацией растворителя. Иными словами, для некоторых из кислот равновесие $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ во втором растворителе будет сдвигаться влево. Это означает, что второй растворитель разделит общий ряд кислот на сильные и слабые. В случае отмечают дифференцирующую роль растворителя (в нашем случае второго), тогда как первый растворитель является нивелирующим. Эти рассуждения можно иллюстрировать конкретным примером, рассмотрев следующий ряд протолитических растворителей:

Вещество	CH_3COOH	HCOOH	HSO_3F	H_2SO_4	H_2SeO_4
pK_{S}	13,9	6,5	7,4	3,57	2,0

В этом ряду нивелирующим растворителем для всех других членов будет уксусная кислота. Другие растворители по мере уменьшения pK_{S} будут оказывать все более дифференцирующее действие. Вспомним: дифференцирующее действие растворителей — увеличение разности между константами электролитической диссоциации электролитов в данном растворителе по сравнению со стандартным (H_2O). Нивелирующее действие — уменьшение разности...

Обзор различных подходов к классификации жидкостей был бы неполным, если не учесть влияния еще одного фактора. Жидкости, как известно, характеризуются ближним порядком. Это означает, что в каком-либо микрообъеме молекулы располагаются не хаотично, а в определенном порядке, т.е. жидкости структурированы. Не анализируя причин этого явления, отметим, что оно отражается на энергетике взаимодействия (сольватации) жидкости с растворенным веществом. Таким образом, необходим учет и этого фактора (структурированности жидкости) в классификации растворителей.

Следует отметить, что все предложенные способы классификации ограничены по существу, каждый из них имеет вполне определенные недостатки. И тем не менее, использование той или иной классификации может оказать существенную помощь исследователю в правильном выборе растворителя для решения конкретных научных задач в области химической экспертизы, окружающей среды и ряд других.

Лекция № 2

Современные теоретические представления о строении жидкостей основываются на признании наличия в них определенной регулярности в расположении молекул, что характеризуется такими терминами, как структурированность, квазикристалличность, ближний порядок и др. К настоящему времени сложились три основные модели, послужившие основой для количественного, приближенного описания строения жидкостей. Последнее важно со следующей позиции: уяснив строение жидкости, с помощью уравнений связи можно установить ее физико-химические свойства. Данные о таких свойствах являются непременным условием для понимания механизма влияния свойств растворителя на раствор и процессы, которые в нем протекают. В практическом отношении рассмотренный комплекс вопросов служит основой для априорных расчетов аппаратуры и технологических режимов тех или иных процессов.

СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ ФАЗ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Обратимся к моделям жидкого состояния. Первая из них базируется на признании существования в жидкостях ассоциатов (комплексов), вторая учитывает распределение частиц относительно центральной молекулы, а третья использует представления о флуктуациях (нарушениях).

АССОЦИАТЫ

Между отдельными молекулами жидкости вопреки броуновского движения осуществляется взаимодействие, в результате которого возникают упорядоченные образования. Те из них, которые образованы исходными одинаковыми молекулами, называются ассоциатами. Комплексы образуются в ходе взаимодействия различных молекул. Таким образом, ассоциаты присущи индивидуальным жидким веществам, а комплексы - смесям. Реальность образования ассоциатов в индивидуальных жидкостях неоднократно подтверждалась экспериментально. Описаны ассоциаты воды, иода, четыреххлористого углерода, спиртов и др. К настоящему времени лишь в жидком гелии не удалось экспериментально их обнаружить.

Для характеристики ассоциированного состояния жидкости необходимо знать:

- Состав и структуру ассоциатов;
- Энергию связи между молекулами в них;
- Установление концентрации ассоциатов того или иного вида;
- Активность ассоциатов;
- Константы равновесия ассоциатов.

Если все эти вычисления выполнить при различных температурах, то через равновесные константы определяются величины изменений термодинамических функций, характеризующие данное жидкое вещество. Это позволяет априорно предсказать на количественной основе свойства жидкостей и изменения в них при изменении условий их существования.

Для решения подобных задач привлекаются статистические методы. Сочетание математических вычислений с экспериментом позволяет последовательное разрешение конкретных задач. Рассмотрим пример. Известно, что ассоциация бензола обусловлена взаимодействием C-H - связей одной молекулы с π - делокализованными орбиталями другой, т.е. две молекулы образуют π -ассоциаты с энтальпией связи 4 кДж/моль. Тримеры ассоциатов бензола имеют шесть изомерных форм.

Тетрамерные ассоциаты бензола - 16 изомерных форм. Все более крупные ассоциаты возникают при понижении температуры. Например, при кристаллизации возникают ассоциаты, объединяющие несколько сот молекул. Следует отметить, что при комнатной температуре в бензоле ассоциировано до 70% молекул.

После решения вопроса о составе и строении ассоциатов рассматривается другой – о химическом потенциале системы. Последний зависит от концентрации каждой из ассоциированных форм, т.е. $G = f(T, P, x_1, x_2, \dots, x_i)$, где x_i – мольная доля ассоциата. Поскольку система находится в состоянии равновесия, то имеем следующее уравнение:

$$\partial G(T, P, x_1, x_2, \dots, x_i) / \partial x_i = 0 \quad (1)$$

Т.е. в итоге получается система уравнений, каждое из которых записывается относительно конкретного значения x_i . Решить эту систему уравнений мож-

но лишь с привлечением экспериментальных методов, таких как рентгенография, радиоспектроскопия, релеевское рассеяние и др. структурно чувствительных методов. Например, радиоскопическим методом м. б. измерен дипольный момент жидкой фазы, точнее среднее значение $\mu_{\text{ср}}^2$.

$$\mu_{\text{ср}}^2 = \sum N_i / N \mu_i^2, \text{ где } (i - 1, 2, 3, \dots) \quad (2),$$

где N – общее число молекул жидкости в единице ее объема;

N_i – число ассоциатов данной формы в единице ее объема;

μ_i – дипольный момент ассоциата i – формы.

На первый взгляд кажется, что сочетанием уравнений (1) и (2) возможно описать свойства жидкости. Однако на практике в определении дипольного момента индивидуальной молекулы μ_1 возникают трудности, поскольку значение μ определить экспериментально нельзя ввиду того, что жидкость ассоциирована. Поэтому μ вычисляют квантово-механическими методами из поляризуемости атомов. Затем вычисляются дипольные моменты ассоциатов различных форм. (Дипольный момент – вектор; сложение векторов дает дипольный момент ассоциата). Поскольку проведенные вычисления носят приближенный характер, окончательный результат, а именно свойства жидкости, также носит приблизительный характер. Сложности в вычислениях, отражающиеся на конечном результате, возникают еще по одной причине, которая заложена в уравнении 2:

$$\mu_{\text{ср}}^2 = \sum N_i / N \mu_i^2 = N_1 / N \mu_1^2 + N_2 / N \mu_2^2 + N_3 / N \mu_3^2 + \dots + N_i / N \mu_i^2$$

Могут создаться условия, когда $\mu_n^2 = n \mu_1^2$, т.е. ассоциат, содержащий n – мономерных молекул, имеет дипольный момент, равный суммарному дипольному моменту первого ассоциата. Такой ассоциат окажется незамеченным. Тем самым это вызовет искажение в концентрациях всех ассоциативных форм в жидкости. Чтобы избежать таких неточностей, необходимо привлекать другие экспериментальные методы исследования. Как показал опыт, наиболее информативными являются спектроскопические методы, в частности, релеевское рассеяние. Обратимся к бензолу. Экспериментально измеряемой величиной в релеевском рассеянии является анизотропия поляризуемости γ^2 (анизотропия- неодинаковые значения физических свойств, таких как, теплопроводность, прочность и др. по различным направлениям в кри-

сталле). Для бензола установлено, что значение γ^2 для трех тримеров одинаково и, кроме того $\gamma^2_3 = 3 \gamma^2_1$, т.е. равен утроенной анизотропии мономера. Тем самым из 6 возможных структурных форм тримеров бензола незамеченными окажутся 3 формы.

Таким образом, рассмотренные примеры иллюстрируют сложность решения проблемы строения жидкости. Рассмотрим вторую модель строения жидкости.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ

В наиболее простом варианте этой модели рассматривается взаимное расположение двух частиц (молекул) жидкости в ее объеме. Обозначим: V – объем жидкости; dV_1 – микрообъем, содержащий первую частицу; dV_2 – микрообъем, содержащий вторую частицу. Вероятность (dW) того, что частицы находятся в своих микрообъемах, равна:

$$dW_1 = dV_1/V \quad \text{и} \quad dW_2 = dV_2/V.$$

Вероятность того, что каждая частица в данный момент события занимает свой объем определяется произведением вероятностей:

$$dW_{1,2} = dW_1 \cdot dW_2 = dV_1/V \cdot dV_2/V$$

Это один из основных выводов теории вероятностей, который строго выполняется в макросистемах на макрообъектах. В микромире при небольших расстояниях между объектами вероятность сложного события определяется уравнением:

$$dW_{1,2} = g(R) dV_1/V \cdot dV_2/V, \quad \text{в котором } R - \text{расстояние, } d_0 - \text{радиус молекулы,}$$

$$d_0 < R < \infty \quad \text{и} \quad 1) \text{ если } R \rightarrow \infty, \text{ то } g(R) \rightarrow 1$$

$$2) \text{ при } R < d_0 \quad dW_{1,2} = 0$$

Функция $g(R)$ – радиальная функция распределения. Поскольку она связана с вероятностью и является отражением усредненного статистического распределения молекул в жидкости, т.е. отражает взаимосвязь между молекулами и, следовательно, строение жидкости. Эта функция позволяет установить частоту появления на заданных расстояниях от центра, например, данной молекулы каких-либо других молекул жидкости при конкретных условиях. Ее

численное значение для различных R определяются по экспериментальным данным рассеяния рентгеновского излучения, потока электронов или нейтронов. Например, для жидкого аргона были найдены значения

$g(R)$, которые могут быть представлены в виде зависимости $g(R) - R/d_0$.

При этом установлено, что функция $g(R) = 0$ при $R/d_0 = 1$. Увеличение значения R/d_0 ведет к затуханию колебаний и, наконец, при стремлении $R/d_0 \rightarrow \infty$, функция $g(R) \rightarrow 1$.

Вместе с этим, максимумы на кривой $g(R) - R/d_0$ отражают увеличение вероятности пребывания одних молекул на определенных расстояниях от центра сравнительно с другими.

На практике чаще используют радиальную функцию распределения плотности $\rho(R)$, которая равна: $\rho(R) = N/V \cdot g(R)$, где N – число индивидуальных молекул жидкости в объеме V , т.е. N/V – средняя плотность жидкости. Применение этой функции позволяет установить наиболее вероятное число молекул в слое толщиной dR на расстоянии R от центральной молекулы, т.е. определить наиболее вероятное ее координационное число, а следовательно, состав того агрегата молекул, который может возникнуть в жидкости благодаря межмолекулярным взаимодействиям. Выход на т/д функции, которые обуславливают свойства жидкости, осуществляется через изотермическую сжимаемость (β_t), т.к. $(\beta_t) = f(g(R))$.

ФЛУКТУАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ

Флуктуации – это локальное отклонение свойств вещества от их средних значений, случайно возникшие под действием теплового движения частиц и межмолекулярных сил. Отмечают флуктуации различных свойств: плотности, концентрации, ДП и др. Иногда все виды флуктуаций объединяют единым термином – флуктуации изотропии, т.к. абсолютное большинство жидкостей изотропно. Флуктуацию свойств жидкостей впервые обнаружили в ходе анализа работ Коновалова. Это явилось исходным пунктом для продолжения исследований в работах Эйнштейна, Френкеля, Ландау и др. ученых в этой области. В настоящее время можно считать, что теоретические основы данного явления разработаны достаточно основательно. Рассмотрим суть данного вопроса на примере флуктуаций плотности.

В жидкости объемом V находится некоторый малый объем v , не прилегающий к ее поверхности ($v \ll V$), но для которого применимы т/д функции. Жидкость обладает средней плотностью $\rho_{\text{ср}}$. В области малого объема могут возникать отклонения плотности в ходе теплового движения. При этом считают:

если $\rho_v > \rho_{\text{ср}}$, то в жидкости наблюдается избыток молекул, т.е. сгущение; в случае когда $\rho_v < \rho_{\text{ср}}$, - недостаток молекул, т.е. разрежение. Таким образом, $\Delta\rho = \rho_v - \rho_{\text{ср}}$.

При сгущении $\Delta\rho > 0$, при разрежении $\Delta\rho < 0$. Вероятность возникновения флуктуаций ($\Delta\rho$) определяется уравнением:

$dW = f_{\rho, v} \cdot \Delta\rho$, где $f_{\rho, v}$ - плотность вероятности, которая подчиняется распределению Больцмана (где основной величиной является $\Delta\rho_{\text{ср}}$ - среднестатистическая флуктуация плотности). Квадрат этой величины $(\Delta\rho)_{\text{ср}}^2$ определяют через изотермическую сжимаемость β_t . Последняя рассчитывается из изменений скорости звука в объекте. С другой стороны, $(\Delta\rho)_{\text{ср}}^2$ функционально связана с радиальной функцией распределения, т.е. имеется выход на уравнения, описывающие состав молекулярного агрегата:

$$(\Delta\rho)_{\text{ср}}^2 = \rho^2 / N_v (1 + 4\pi / N_v \int g(R)R^2 dR),$$

где N_v - среднее число молекул в объеме v .

Наряду с рассмотренными моделями не утратили своего значения теоретические модели, предложенные в середине 20 века. Это клеточная и дырочная модели жидкостей, которые развивались на основе теоретического анализа строения воды и водных растворов. Эти модели можно использовать для описания ряда неводных растворителей и растворов на их основе.

Завершая обсуждение теоретических моделей состояния жидкостей, необходимо признать, что расчет макрофизических свойств жидкостей на основе этих моделей имеет сходимость с экспериментом лишь для благородных газов, для которых достаточно точно были предсказаны значения коэффициентов диффузии, динамической вязкости, теплопроводности. Поэтому на практике применение теоретических моделей чаще всего связывают с экспериментом. А затем, на основе имеющихся моделей и экспериментальных дан-

ных выстраивают ту или иную подходящую модель для неводных растворителей одной химической природы.

Лекция № 3

БИНАРНЫЕ СМЕСИ ЖИДКОСТЕЙ

Применение смешанных растворителей в технологической и лабораторной практике, а также в химической экспертизе обусловлено необходимостью оптимизации физико-химических свойств индивидуальной жидкости, а следовательно и того раствора, который м.б. получен на ее основе. Примеры использования жидких смесей: антифризы; экстракционные процессы, в которых экстрагент используется в смеси с разбавителем; ХИТ, в которых электролит (чаще литий или его соединения) помещают в бинарный неводный растворитель, объекты химической экспертизы и т.д. Таким образом, применение смешанных растворителей позволяет добиваться оптимизации физико-химических свойств жидкостей таких, как плотность, вязкость, электропроводность, ДП и др. Предметом нашего обсуждения будут неограниченно смешивающиеся жидкости. При этом будем рассматривать те бинарные смеси, компоненты которых химически не взаимодействуют между собой. Однако, прежде, чем обсуждать свойства реальных бинарных смесей, остановимся на некоторых исходных модельных представлениях.

ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. РЕГУЛЯРНЫЕ И АТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Основой теоретических разработок свойств реальных растворов послужили закономерности, установленные Вант-Гоффом и Раулем, названные впоследствии законами идеальных растворов.

Закон Рауля: $\Delta P/P = N_1$ и закон Вант-Гоффа: $P_{осм} = c_M RT$, где $\Delta P/P$ – относительное понижение давления пара растворителя над раствором; N_1 – мольная доля растворенного вещества; $P_{осм}$ – осмотическое давление; c_M – молярность раствора.

Неоднократно предпринимались попытки экспериментальной проверки справедливости этих законов для реальных растворов. Практически для

большинства из них в пределах 5% погрешности подтверждались сформулированные зависимости. Это, например, малополярные органические смеси такие, как дихлорэтан – бензол и др. Таких примеров достаточно много, и они подтверждают, что модель идеального раствора с известным приближением м.б. использована для ряда реальных растворов, например, для разбавленных растворов неэлектролитов. Знание величины $P_{\text{осм}}$ позволяет определить молярную массу вещества (M) в химической экспертизе: $P_{\text{осм}} = \nu/V \cdot RT \rightarrow PV = \nu \cdot RT \rightarrow PV = m/M \cdot RT \rightarrow M = m \cdot RT/PV$.

К числу характерных признаков идеальных бинарных смесей жидкостей относят аддитивность суммарного объема: $V_{\text{см}} = V_1 + V_2$, а также равенство нулю теплоты смешения: $\Delta H_{\text{см}} = 0$ и изменение объема: $\Delta V = 0$ при образовании раствора. При этом в ходе смешения идеальных жидкостей $\Delta S_{\text{см}} > 0$, а $\Delta G_{\text{см}} < 0$.

Среди реальных бинарных смесей есть такие, которые удовлетворяют некоторой части условий идеальных растворов. Сюда относят атермальные растворы и регулярные. Их основными признаками являются:

Идеальные	Регулярные	Атермальные
$\Delta G_{\text{см}} < 0$	$\Delta G_{\text{см}} \neq 0$	$\Delta G_{\text{см}} \neq 0$
$\Delta H_{\text{см}} = 0$	$\Delta H_{\text{см}} \neq 0$	$\Delta H_{\text{см}} = 0$
$\Delta S_{\text{см}} > 0$	$\Delta S_{\text{см}} = 0$	$\Delta S_{\text{см}} \neq 0$

Таким образом, регулярные и атермальные растворы заполняют промежуток между реальными и идеальными растворами.

Основной задачей всех теорий растворов является предсказание свойств растворов по составу и свойствам индивидуальных компонентов. В связи с трудностями решения этой проблемы чаще решается другой вопрос, а именно установление связи одного свойства раствора с другим. Наибольший успех в этом направлении достигнут в рамках теории регулярных растворов, где удалось осуществить количественное определение растворимости жидкостей. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$T_{\text{кр}} = 2 X_A X_B V_A^2 V_B^2 (\Delta G_A - \Delta G_B)^2 / R(X_A V_A + X_B V_B), \text{ где}$$

$T_{\text{кр}}$ – критическая температура смешения компонентов;

X_A, X_B - мольные доли жидких компонентов в растворе;

V_A, V_B - мольные объемы индивидуальных компонентов;

$\Delta G_A, \Delta G_B$ - коэффициенты растворимости, к-е определяются по уравнению:

$$G = \sqrt{T} \cdot \alpha / \beta_t$$

α - коэффициент термического расширения; β_t - коэффициент изотермической сжимаемости.

Следует отметить, что теория регулярных растворов развита для малополярных жидкостей ($\text{ДП} < 8$) и уже по этой причине уравнение растворимости ограничено по своему применению. Неоднократно предпринимались попытки по оценке взаимной растворимости полярных жидкостей. В этом направлении следует отметить идеи Семенченко-Шахпаронова, суть которых основана на том, что в ходе взаимодействия полярных молекул образуются ассоциаты, состав последних зависит от координационной емкости центральной молекулы. При смешении индивидуальных жидкостей происходит взаимный обмен молекул, входящих в координационные сферы. Такой взаимный обмен, иначе пересольватация, можно оценить методами математической статистики. Однако строгие количественные связи в более полярных системах до сих пор не установлены (существуют трудности расчета дипольного момента ассоциатов и концентрации всех ассоциативных форм жидкости).

В рамках теории Семенченко - Шахпаронова получило объяснение полуколичественная интерпретация старого правила – «подобное растворяется в подобном». Известно, что полярность молекул жидкости связана с ее ДП. Следовательно, этим свойством определяются силовые поля молекул, как в индивидуальных, так и в смешанных жидкостях.

К числу основных проблем, которые рассматриваются в теории бинарных смесей жидких компонентов, относится проблема определения т/д функций смешения, т.е. о возможном учете этих параметров на основе, как микро- так и макроскопических свойств индивидуальных компонентов. Развито ряд подходов, которые можно подразделить на две группы.

Первая из них объединяет ряд молекулярных статистических идей, суть которых состоит в оценке вероятности распределения молекул, т.е. расчет функций распределения. Это касается в подавляющем большинстве неассо-

цированных индивидуальных компонентов, которые при образовании смесей не взаимодействуют друг с другом, т.е. не образуют комплексы. Например, в системе бензол – четыреххлористый углерод выполнен расчет функций распределения, на основе которого в итоге получено значение теплоты смешения ($\Delta H_{см}$) в этой системе, равное 80 дж/моль. Выполненный эксперимент дал величину $\Delta H_{см} = 110$ дж/моль. Для т/д параметров это хорошая сходимость!

В реальных двойных системах, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, ведущие к образованию ассоциатов и комплексов различных составов, для определения т/д функций необходимо привлечение экспериментальных методов. Последнее осуществимо для систем, содержащих четыреххлористый углерод и одноатомные спирты. Таким образом, первый подход применим для малополярных жидкостей.

Более продуктивным оказался второй подход, основанный на определении избыточных т/д функций. Он опирается на экспериментальный материал и эмпирические (полуэмпирические) функциональные связи между избыточными функциями и макросвойствами систем. Избыточные т/д функции определяются разностями между их значениями для реального и идеального раствора. К примеру, свободная энергия смешения равна:

$$\Delta G_{см}^{изб.} = \Delta G_{см}^P - \Delta G_{см}^{ид.} \quad \text{Вспомним, что } \Delta G = RT \ln a. \quad \text{Что это дает?}$$

Избыточные т/д функции с помощью коэффициентов активности (a) можно связать с рядом макроскопических свойств индивидуальных жидких компонентов и составом двойной смеси. Изменение значений т/д функций в зависимости от состава системы является отражением изменений в системе в результате межмолекулярного взаимодействия. То есть, решается обратная задача – учет особенностей межмолекулярных взаимодействий на основе свойств реальной системы и выбор наиболее подходящей модели жидкого состояния.

Экспериментальное определение т/д функций, например, в ходе calorimetric measurements, является достаточно трудоемкой в практическом отношении задачей. Конечным итогом такой работы является информация, констатирующая факт взаимодействия между жидкими компонентами или его

отсутствие. Для того, чтобы высказать суждение о конкретных типах взаимодействий, составе и количестве (концентрации) продуктов взаимодействия и т. д., нужны дополнительные исследования. Во многих случаях проще реализовать другой план – измерить ряд физико-химических свойств, например, плотность, вязкость, ДП и др. , а затем через уравнения связи оценить значения т/д функций. Известно, что экспериментальные значения предпочтительнее рассчитанных, и тем не менее такой подход правомерен. Его практическое воплощение можно осуществить на основе физико-химического анализа двойных жидких систем.

МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

При исследовании физико-химических свойств могут применяться разнообразные методы, описывающие механические (плотность, вязкость), электрические (электропроводность), тепловые (теплоты смешения), оптические (коэффициент преломления), спектральные (оптическая плотность) и другие свойства систем. Анализ изменения свойств систем в зависимости от концентрации компонентов выявляет особенности состояния системы, поведение составляющих ее компонентов. Этот анализ можно выполнить аналитически, графически или графоаналитически. Последний способ наиболее приемлем, поскольку сочетает наглядность и строгость математического аппарата. Измеряемые свойства двойных систем соотносят с концентрацией ее компонентов, которую выражают различными способами. В тех случаях, когда свойство является аддитивным или может быть рассчитано в явной или неявной форме по свойствам компонентов, концентрацию выражают объемной, массовой или мольной долей.

ЛИТЕРАТУРА: «Основы физико-химического анализа» изд. Наука, М. 1976г.
В.Я.Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я.Фиалков.

ВОЛЮМОМЕТРИЯ

Измерение плотности растворов относится к числу наиболее разработанных методов ФХА. Еще в 19 веке Д.И.Менделеевым выполнены работы по изучению взаимодействий в водно-кислотных системах (вода-серная кислота). Плотность жидкости можно измерить различными методами: пикнометрически, с помощью ареометра, например, плотность молока, раствора электро-

лита (аккумуляторы), а также различными инструментальными методами (поплавковый метод; завод «Крекинг» использует японский прибор, в котором жидкость помещают в кювету и измеряют плотность в температурном интервале, например, фракции нефти). Данный прибор широко может быть применен в химической экспертизе для определения плотности различных объектов. Плотность является объемно-аддитивным свойством:

$$\rho_{\text{см}} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2, \text{ где } \rho_{\text{см}}, \rho_1, \rho_2 - \text{плотности смеси и компонентов;} \\ v_1 \text{ и } v_2 - \text{объемные доли компонентов.}$$

Это соотношение верно для идеальных жидкостей с равными геометрическими размерами молекул. В этом случае: $V_{\text{см}} = V_1 + V_2$; $m_{\text{см}} = m_1 + m_2$; $\rho_{\text{см}} = m_{\text{см}} / V_{\text{см}} = m_1 + m_2 / V_1 + V_2 = m_1 / V_1 + V_2 + m_2 / V_1 + V_2$ т.к. $m = \rho V$, $\rho_{\text{см}} = \rho_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2} + \rho_2 \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2$.

Поскольку плотность объемно-аддитивное свойство, то при графическом отражении состояния двойной системы ось концентрации отражает содержание компонентов в объемных долях. Именно в этих координатах на диаграмме состав – свойство плотность идеальной системы отражается прямой линией. Так как реальные системы отличаются от идеальных, то в изотермических условиях можно существуют несколько типов диаграмм плотность- состав:

- наличие на диаграммах сингулярных точек, появление которых обусловлено химическим взаимодействием компонентов, при котором прошла до конца реакция с образованием продукта реакции;
- появление выраженных или размытых максимумов (экстремумов), отражающих образование продуктов присоединения (комплексов). При этом диаграмма может отражаться рациональной (один продукт) или иррациональной (несколько продуктов присоединения). Следует иметь в виду, что наряду с изотермами, выпуклыми к оси абсцисс, могут получиться изотермы, выпуклые от оси состава. Этот вариант встречается крайне редко, характеризуя разрыхление первоначальных структур компонентов. Компоненты таких систем химически друг с другом не взаимодействуют;
- диаграммы, характеризующие процесс сольватации в системах с химическим взаимодействием.

Для определения более точного состава комплекса, образующегося в системе, строят изотермы $\Delta\rho$ – состав, на которых экстремум определяется ярче! $\Delta\rho$ определяют по формуле: $\Delta\rho = \rho_{\text{ид}} - \rho_{\text{эксп}}$;

если $\Delta\rho > 0$ – «сжатие» в системе; $\Delta\rho < 0$ – «разрыхление».

В одной и той же системе при определенных концентрациях смешанного растворителя, например, в системе ДМФА- ПК наблюдается и «сжатие», и «разрыхление» структуры. Кроме того, на дифференциальных кривых в случае иррациональных диаграмм, когда меньший по значению экстремум поглощается или скрадывается соседним более высоким, осуществляется второе дифференцирование.

Анализ изотерм плотность – состав большего числа систем с химически не взаимодействующими компонентами показывает, что отклонения $\Delta\rho$ от идеального $\rho_{\text{ид}}$ редко превышает 1-2% и 15% в случае сольватации в системе. Поэтому высказать уверенное суждение о взаимодействии в системе или его отсутствии достаточно сложно. Более уверенные выводы можно сделать при обзоре свойств, являющихся производными от плотности, в частности, при расчете мольного объема. Мольный объем является мольно-аддитивным свойством:

$\Theta_{\text{см}} = \Theta_1 x_1 + \Theta_2 x_2$, где Θ - мольные объемы смеси и компонентов; x_1 и x_2 – мольные доли.

Мольный объем жидкости определяется соотношением: $\Theta = M/\rho$ для идеальных систем. В реальных системах, где компоненты взаимодействуют друг с другом, образуя продукты с неизвестной концентрацией и свойствами истинный мольный объем смеси учесть невозможно. Например, компоненты А и В с исходными параметрами: M_A, ρ_A, Θ_A , M_B, ρ_B, Θ_B образуют продукт присоединения по уравнению: $\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{AB}$. По определению мольный объем смеси равен:

$\Theta_{\text{см}} = \Theta_A x_A + \Theta_B x_B + \Theta_{\text{AB}} x_{\text{AB}}$, где

последнее слагаемое не имеет точного значения. Отсюда сумма $\Theta_{\text{см}}$ содержит неопределенность. Чтобы избежать этих затруднений пользуются исходными аналитическими концентрациями компонентов А и В, допуская их неизменность при образовании смеси. Рассчитанный из правил аддитивности

мольный объем получил название кажущегося мольного объема раствора $\Theta_{\text{см}}^*$, так как Θ_A^* и Θ_B^* окажутся кажущимися, а не истинными. Наряду с диаграммами мольный объем - состав в ходе анализа применяются диаграммы вида $\Delta\Theta_{\text{см}}$ - состав, для которых $\Delta\Theta_{\text{см}}$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta\Theta_{\text{см}} = \Theta_{\text{ид}} - \Theta_{\text{см}}.$$

Этот способ отражения изменений мольного объема более надежен для констатации факта взаимодействия в двойной системе по аналогии с $\Delta\rho$ - состав. Другой функцией, характеризующей состояние каждого из жидких компонентов в смеси является кажущийся парциально-молярный объем. Обратимся к исходному уравнению:

$\rho_{\text{см}} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2$; с учетом того, что $v_1 + v_2 = 1$ и $v_1 = 1 - v_2$ оно преобразится:

$\rho_{\text{см}} = \rho_1 (1 - v_2) + \rho_2 v_2$ - раскроем скобки, а далее общий множитель $\rho_2 v_2$ вынесем за скобки и получим:

$\rho_{\text{см}} = \rho_1 + \rho_2 v_2 - \rho_1 v_2$; $\rho_{\text{см}} = \rho_1 + (1 - \rho_1/\rho_2) \rho_2 v_2$ в случае идеального раствора и при условии, что $\rho_2 > \rho_1$.

В координатах $\rho_{\text{см}} - v_2$ будет получена прямая линия с постоянным угловым коэффициентом $(1 - \rho_1/\rho_2) \rho_2$, называемым инкрементом плотности. Не зная величин плотности индивидуальных компонентов, но, измерив плотность смеси при заданных концентрациях v_2 , можно графически или аналитически определить ρ_1 и ρ_2 . А далее, используя значения молярных масс M_1 и M_2 , определяют мольные объемы компонентов Θ_1 и Θ_2 , которым для бинарной смеси идеальной системы соответствует название парциально-молярные объемы.

Если обратится к реальным системам, то инкремент плотности не будет иметь постоянного значения и зависимость плотность смеси - состав будет отражаться кривой линией. Экстраполяция касательной к точке с абсциссой v_2 на ординату даст ρ_1^* и Θ_1^* , а рассчитанный по угловому коэффициенту инкремент плотности даст значения ρ_2^* и Θ_2^* соответственно. Тем самым будет получена информация относительно состояния каждого из жидких компонентов. В этом случае появляется возможность для более определенных суждений о роли каждого из них в растворе.

Лекции № 4-5

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Предварительным этапом любой НИР является идентификация неводных растворителей по различным физико-химическим параметрам: плотности, вязкости, ДП и др. К таким относят и коэффициент преломления n_D . В лаб. ФХА №28 1 корпуса Института химии находятся рефрактометры марки ИРФ-22 с одной шкалой для определения n_D жидких фаз. Существуют рефрактометры с двумя шкалами: вторая шкала предназначена для определения количества сухого вещества в различных пищевых объектах: кофе, соки и др. Такие рефрактометры, как правило, используются в пищевых лабораториях для выполнения анализов в химической экспертизе. Рефрактометрический метод является экспрессным, поскольку:

1. Экономит время, затраченное на выполнение анализа;
2. Использует малое количество жидкой фазы анализируемого вещества.

Т. о., коэффициент преломления является одним из часто измеряемых свойств различных объектов. Для жидких бинарных систем n_D считают объемно-аддитивным свойством: $n_{см} = n_A v_A + n_B v_B$. На диаграммах состояния коэффициент преломления – состав экстремумы практически не встречаются. Их можно обнаружить лишь в тех двойных системах, где проявляется химическое взаимодействие. В НИР, когда возникает необходимость констатировать взаимодействие компонентов друг с другом, чаще пользуются диаграммами Δn – состав, где $\Delta n = n_{АдД} - n_{Изм}$; $n_{АдД}$ рассчитывают по данным индивидуальных компонентов $n_{АдД} = n_A v_A + n_B v_B$.

Необходимо признать, что рефрактометрия не относится к числу чувствительных методов ФХА. Достаточно редко встречаются системы, в которых отклонение достигает 1% и более от измеряемой величины. При этом из рассмотрения исключаются системы с полным химическим взаимодействием. В системах с химическим взаимодействием рефрактометрическим методом трудно оценить вклады специфического и неспецифического характера, ибо эти вклады по своей величине оказываются весьма значительными. Для оценки соотносительности этих вкладов оказывается полезной величина – мольная рефракция, которую относят к мольно-аддитивным свойствам:

$$R_M = M / \rho \cdot (n^2 - 1) / (n^2 + 2) ; \quad R_M^{CM} = R_M^A \cdot X_A + R_M^B \cdot X_B , \text{ где}$$

X_A и X_B – мольные доли компонентов.

Это свойство, как и мольный объем или парциально-молярный, является кажущимся, а не истинным свойством. Причина этого заключается в том, что исследователям остается неизвестным истинный состав реальной двойной системы, которая содержит наряду с индивидуальными компонентами А и В, продукты их взаимодействия в виде ассоциатов и комплексов. Для анализа экспериментальных результатов, как и в случае с коэффициентом преломления, используются диаграммы вида: R_M – состав; ΔR_M – состав.

ВИСКОЗИМЕТРИЯ

Все попытки ученых представить вязкость двойной смеси как функцию состава не увенчались успехом. Объективная причина этого заключается в том, что отсутствуют уравнения связи, теоретически обосновывающие зависимость вязкости или другой производной от нее функции, которые трактовали бы вязкость как аддитивное свойство (объемное, мольное или массовое). Однако, существует ряд эмпирических подходов, основанных на анализе изотерм вязкость- состав. Как оказалось, из таких предложений наиболее приемлемым является метод, предложенный проф. Фиалковым, в котором экспериментальная кривая вязкость- состав (в объемных долях) сопоставляется с расчетной кривой. Последняя рассчитывается с помощью следующих уравнений:

$$1. \quad \eta_{\text{ЭКСП}} / \eta_{\text{АДД}} = \eta_A / \eta_B / (\eta_A / \eta_B + 7) ,$$

для случая, когда $\eta_A > \eta_B$ и для составов где $v_A \leq 0,5$;

$$2. \quad \eta_{\text{ЭКСП}} / \eta_{\text{АДД}} = (\eta_A / \eta_B - 1) / 5 \eta_A / \eta_B + 20 , \text{ для случая, когда } v_A > 0,5.$$

Цель вычислений состоит в определении величин псевдоаддитивной вязкости $\eta_{\text{АДД}}$ для смесей, содержащих 0.25, 0.5, и 0.75 объемных долей более вязкого компонента. При этом величине $\eta_{\text{АДД}}$ не придается физического смысла, поскольку, вязкость не является аддитивным свойством. На диаграмме состояния вязкость- состав строят расчетную кривую $\eta_{\text{АДД}} - v$ по пяти точкам: три точки по предложенным уравнениям, две – вязкость исходных компонентов. Расчетная кривая предполагает изменение вязкости в сис-

теме с химически невзаимодействующими компонентами. В ходе анализа диаграмм состояний выявлен ряд принципиальных типов:

Диаграммы с сингулярными точками, которые характеризуют полное химическое взаимодействие, в результате которого в системе возникает новое соединение. Экстремумы на таких диаграммах соответствуют мольному отношению реагирующих компонентов А и В (тип 1).

Диаграммы, выпуклые к оси состава, характеризующие в системе взаимодействие с образованием (или разрушением) ассоциатов и комплексов за счет специфических и неспецифических взаимодействий (тип 2).

S – образный ход диаграмм вязкость – состав типичен для систем с взаимодействием, в которых η_A резко отличается от вязкости компонента В. И второе условие: $\eta_{AB} < \eta_B$, т.е. вязкость продукта взаимодействия меньше вязкости компонента В (тип 3).

Следующий тип диаграмм объединяет те, которые характеризуются выпуклостью от оси состава. При этом полученная зависимость может иметь или монотонный, или экстремальный характер. Монотонный ход зависимости совпадает с типом 2 (тип 4.1).

Экстремальный ход зависимостей на диаграммах типа 4.2 подчеркивает сравнительно сильные взаимодействия в системах. Этот тип диаграмм по своему виду приближается к типу 1 и свидетельствует о наличии сольватации в системах.

Обзор экспериментальных данных по вязкости, более чем 100 двойных систем, свидетельствует, что предложенные Фиалковым уравнения хорошо коррелируют с экспериментом в тех случаях, когда вязкости компонентов удовлетворяют соотношению $\eta_A / \eta_B \leq 6$.

Кроме зависимости вязкости смеси от значений вязкости индивидуальных компонентов выявлено существенное влияние структурного фактора, т.е. геометрических размеров и конфигурации молекул компонентов смеси, наличия в них активных функциональных групп. Рядом авторов были предложены уравнения связи вязкость – состав для смесей жидкостей с различными

по исходной структуре молекулами. Рассмотрим уравнение для избыточной вязкости, которое предназначено для учета влияния структурного фактора:

$$\eta^E = \eta_{\text{CM}}^{\text{ЭКСП}} - (\eta_1 \cdot x_1 + \eta_2 \cdot x_2), \quad x - \text{мольные доли, } \eta^E - \text{избыточная вязкость.}$$

С учетом того, что $x_1 + x_2 = 1$, тогда $x_2 = 1 - x_1$, затем перегруппируем и получим следующее уравнение, которое используется для анализа диаграмм двойных систем: $\eta^E = \eta_{\text{CM}}^{\text{ЭКСП}} - \eta_2 - (\eta_1 - \eta_2) x_1$.

Было установлено, например, что в системах со слабыми взаимодействиями бензол – хлороформ (четырёххлористый углерод) значение $\eta^E < 0$ в экстремуме. Тогда как в системах с сильными взаимодействиями (образование Н – связей) величина $\eta^E > 0$.

Рассмотренные примеры уравнений связи вязкость – состав иллюстрируют разнообразие подходов к анализу диаграмм состояния двойных систем, обусловленное неаддитивным характером вязкости. Вязкость является весьма чувствительным свойством к различного рода взаимодействиям в жидких системах. Это обстоятельство способствовало развитию представлений о вязком течении смесей на основе молекулярно – статистических моделей. Одно из направлений развито русским ученым Панченковым, который предложил уравнение вида:

$$\eta = A \cdot \rho^{4/3} \cdot T^{1/2} \cdot (\text{ch } E_{\text{CM}} / RT - 1), \quad \text{где } A = f(v_*^2, N_A, M, R), \quad \text{где}$$

v_* - собственный объем молекулы;

ch – гиперболический косинус;

E_{CM} - средняя энергия связи между молекулами компонентов смеси А и В.

$$E_{\text{CM}} = E_{\text{AA}} x_A^2 + E_{\text{BB}} x_B^2 + 2E_{\text{AB}} x_A x_B.$$

Уравнение Панченкова характеризует энергетику взаимодействия в системе с учетом образования наиболее простого соединения: $\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{AB}$. Предварительно оценив энергию связи в индивидуальных компонентах (E_{AA} и E_{BB}), с помощью этого уравнения можно в зависимости от состава двойной смеси оценить энергию связи соединения АВ (E_{AB}).

ДИЭЛЬКОМЕТРИЯ

Диэлектрическая проницаемость относится к числу важнейших физико-химических свойств вещества. С его помощью характеризуются электриче-

ские свойства молекул вещества, а именно дипольный момент, поляризуемость. По значениям ДП можно составить суждения о строении молекул исследуемого вещества. Рассмотрим экспериментальные основы этого метода. Известно, что идеальный конденсатор без потерь является чисто реактивным сопротивлением.

Такой конденсатор в цепях переменного тока характеризуется сдвигом по фазе на 90° между током и напряжением (емкостный ток опережает напряжение на конденсаторе). В вакууме такой конденсатор имеет емкость C_0 , а при введении в его поле диэлектрика - C . ДП (или E) определяется отношением: $E = C/C_0$ (1), которое измеряется экспериментально с помощью соответствующих ячеек.

Наряду с этим используют иной экспериментальный метод – определение «угла потерь», суть которого заключается в следующем: в реальном диэлектрике, помещенном в поле конденсатора, имеют место потери энергии и угол сдвига фаз между током и напряжением оказывается меньше, чем 90° . Для количественной характеристики этого явления и вводится понятие «угла потерь» (δ – дельта): $\delta = 90 - \varphi$, где φ (фи) – угол сдвига фаз в реальном конденсаторе. Установлено, что в реальном конденсаторе:

$\text{tg } \delta = G / 2 \pi \omega C$ (2), где G – проводимость диэлектрика, ω – частота тока, питающего конденсатор, C – емкость конденсатора.

С помощью лабораторных диэлькометров осуществляются измерения как ДП, так $\text{tg } \delta$.

Последняя величина не менее значима, чем E . По физической сути она характеризует отклонение свойства реальной системы от идеальной и является поэтому своеобразным дифференциальным свойством, а значит и более чувствительным, сравнительно с прямой функцией - E . $\text{tg } \delta$ используется при вычислениях дипольного момента (μ), молярной поляризуемости (P_M).

Оценивая состояние индивидуальных жидкостей, отмечают, что корреляция между E ($\text{tg } \delta$) с одной стороны и μ (P_M) с другой зависит от физико-химической индивидуальности жидкости, т.е. от того насколько сильны межмолекулярные взаимодействия в ней и каковы они по своей природе.

Существует целый ряд уравнений: 1) для ассоциированных; 2) неассоциированных жидкостей; 3) жидкостей с Н – связями (или иными) и т.д.

Поэтому при описании состояния двойных систем, учет свойства ДП невозможен на основе какой – либо одной модели жидкого состояния. Лишь для идеальных двойных систем можно признать аддитивность ДП:

$$E_{\text{СМ}}^{\text{АДД}} = E_{\text{А}} v_{\text{А}} + E_{\text{В}} v_{\text{В}}$$

Для реальных систем какие – либо аддитивные уравнения не представляется возможным обосновать. Лишь незначительная по численности группа двойных систем с невзаимодействующими компонентами охватывается уравнением вида:

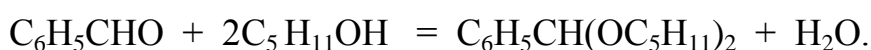
$$E_{\text{ЭКСП}} = E_{\text{АДД}} + (E_{\text{А}} - E_{\text{В}})^2 \Delta\phi^2 / E_{\text{АДД}} (2 + \delta_{\text{Е}}), \text{ где}$$

$$\Delta\phi^2 - \text{квадрат флуктуаций концентраций; } \delta_{\text{Е}} = \partial E_{\text{ЭКСП}} / \partial v \quad \underline{\neq} \quad \partial E_{\text{АДД}} / \partial v$$

Следует отметить, что расхождение экспериментальных данных с рассчитанными по приведенному уравнению для систем с невзаимодействующими компонентами не превышает 0,2 – 0,3 ед. Е. Эта величина не превышает погрешности эксперимента.

Для систем, где ассоциирован один или, тем более, два компонента, до настоящего времени не существует уравнения, которое позволило бы рассчитать ДП таких двойных систем. Эксперимент показывает, что ДП таких систем не является аддитивной функцией состава.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что взаимодействие между компонентами в системе может приводить как к возрастанию, так и понижению ДП смеси. Связано это с тем, что значение дипольного момента продукта присоединения м.б. либо выше, либо ниже величины дипольного момента компонентов. В общем случае экстремумы на изотермах ДП - состав приходится на состав продукта присоединения. В качестве примеров таких изотерм с достаточно четко выраженным взаимодействием можно привести диаграммы систем уксусная кислота – хинолин (а) и изоамиловый спирт – бензальдегид (б). В первой из них образуется прочный продукт присоединения состава $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$. В системе (б) наблюдается обменное взаимодействие, приводящее к образованию ацетала и воды:



К специфическим особенностям диэлькометрии следует отнести возможность косвенных суждений о структуре соединений, образующихся в системе. Хотя точный расчет дипольного момента соединения, образующегося в двойной жидкой системе, затруднен для разбавленных растворов определение дипольного момента растворенного соединения является одним из традиционных методов исследования в химии. Это возможно, когда растворитель имеет малую величину ДП.

Таким образом, определенность, с которой могут трактоваться данные диэлькометрического исследования жидких систем, зависит в значительной степени от ассоциированного состояния компонентов. В случае системы, образованной неассоциированными компонентами, экспериментальная изотерма ДП м.б. сопоставлена с изотермой, рассчитанной в предположении отсутствия взаимодействия. В системах, где ассоциирован один или, тем более, два компонента, подобное сопоставление не может быть произведено из-за отсутствия сколь-нибудь достоверных методов расчета ДП смеси.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

Обзор методов ФХА можно было бы продолжить, включив в рассмотрение такие методы как радиоспектроскопию, кондуктометрию, ЯМР-спектроскопию и ряд других. Однако эти дополнения не привнесут что-то принципиально новое в общий подход к практическому использованию различных методов ФХА. А он сводится к тому, чтобы описать состояние жидкой системы, вскрыть те изменения, которые в ней могут протекать при изменении концентрации компонентов. Для расширения и углубления той информации, которую можно получить тем или иным методом ФХА необходимо прибегнуть к политермическим исследованиям того или иного свойства системы. В ходе такого исследования рассчитываются значения абсолютного α_T и относительного β_T температурного коэффициента какого-либо свойства. Обозначим свойство системы как Y_T , тогда абсолютный коэффициент для интервала температур определяется следующим образом:

$$\alpha_T = (Y_T - Y_{T_1}) / (T_2 - T_1) = \Delta Y_T / \Delta T \text{ или}$$

$$\text{при конкретной температуре : } \alpha_T = dY_T / dT.$$

Дифференцирование можно выполнить аналитически или графически. В последнем случае α_T определяется как угловой коэффициент, определяющий тангенс угла наклона касательной к кривой $U_T - T$ в конкретной точке. Относительный температурный коэффициент определяется :

$$\beta_T = 1/U_T \cdot \alpha_T.$$

В ходе анализа экспериментальных результатов обсуждаются зависимости $\alpha_T(\beta_T)$ - состав и $\Delta\alpha_T(\Delta\beta_T)$ – состав. Две последних зависимости отражают отклонения абсолютного и относительного коэффициентов от значений температурных коэффициентов, рассчитанных на основе аддитивности соответствующего свойства.

Для каждого конкретного метода ФХА характерны свои особенности изменений температурных коэффициентов в зависимости от состава, что отражается соответствующим ходом кривых на графиках. На примере метода вискозиметрии рассмотрим эти особенности.

Анализ значительного экспериментального материала показал, что:

1. В системах без взаимодействия геометрия кривых $\alpha_{T,\eta}$ – состав полностью воспроизводят геометрию кривых η – состав.
2. В системах с взаимодействием экстремумы на кривых $\alpha_{T,\eta}$ проявляются гораздо четче, указывая состав образующегося соединения (ассоциата или комплекса). Кривые $\beta_{T,\eta}$ – состав имеют S-образный характер для систем, имеющих выпуклость в сторону оси состава, как и для кривых η – состав.
3. Кривые $\Delta\alpha_T(\Delta\beta_T)$ – состав своей геометрией воспроизводят кривые $\Delta\eta$ – состав, но характеризуются отчетливо выраженным экстремумом с координатами, соответствующими составу продукта взаимодействия.

Следует отметить, что использование температурных коэффициентов соответствующих свойств создает условия для обнаружения достаточных взаимодействий и, в частности, таких, энергетика которых составляет всего несколько кДж /моль и менее. Для относительного коэффициента вязкости $\beta_{T,\eta}$ эта взаимосвязь с энергетикой процесса взаимодействия носит непосредственный характер:

$\beta_{T,\eta} = 1/T (E_{CM}/RT \cdot L - 0.5)$, где

E_{CM} – усредненная энергия связи между компонентами в двойной системе.

Известно, что: $E_{CM} = E_{AA}x_A^2 + E_{BB}x_B^2 + 2E_{AB}x_Ax_B$;

сомножитель L определяется уравнением:

$$L = 1 + \exp(- E_{CM}/RT) / 1 - \exp(- E_{CM}/RT).$$

Другой энергетической характеристикой взаимодействия в системе является энергия активации вязкого течения E_{η}^{\neq} . Функционально она связана с коэффициентом $\beta_{T,\eta}$ с помощью уравнения:

$$E_{\eta}^{\neq} = H + k \cdot E_{CM}^2, \text{ где } k = (T_2 - T_1) / 12RT_1T_2;$$

$$H = 4,575 \cdot (T_1T_2 / T_2 - T_1) \cdot \lg(T_1\rho_1 / T_2\rho_2)^{4/3} \cdot (T_2 / T_1)^{3/2}.$$

Применение последних соотношений создает условия для существенного расширения получаемой информации, поскольку появляется возможность не только констатировать факт взаимодействия между компонентами системы, но и дать энергетическую оценку этому процессу, оценить его глубину.

Одна из основных задач ФХА заключается в том, чтобы установить наличие и стехиометрию взаимодействия в системе. Поэтому одновременно с этим возникает вопрос определения параметров, характеризующих это взаимодействие количественно и, прежде всего, определения констант равновесия.

Взаимодействия, которые могут осуществляться между двумя жидкостями, различны по своему характеру. Остановимся на рассмотрении тех, которые сводятся к образованию комплексов за счет универсальных и слабых специфических взаимодействий, энергия которых не превышает энергию образования (или равна ей) водородной связи. Стехиометрия взаимодействия может быть различной и устанавливается экспериментально при анализе диаграммы системы. Задача состоит в том, чтобы получить уравнение связи, в котором свойство системы находилось бы в зависимости от концентраций ее компонентов и константы того равновесия, которое возникает при взаимодействии компонентов.

Лекции № 6-7

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Основой современной теории растворов явилось учение Д.И.Менделеева о растворах как равновесных химических системах, образованных растворителем, растворенным веществом и продуктами их взаимодействия. Обычно это взаимодействие связывают с представлениями о сольватации. В современной научной литературе понятие сольватации чрезвычайно широко, поскольку различные исследователи вкладывают в него различный смысл. Одно из наиболее общих и удачных определений сольватации было предложено русским ученым Мищенко. Оно (определение) трактует, что «под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе». Отражая наиболее общие стороны явления, определение, тем не менее, является недостаточным. Последнее заключается в том, что:

1. Не отражается начальное и конечное состояние растворенного вещества;
2. Не отражается тип сольватации, ибо этот процесс очень многообразен;
3. Не отражается многообразие взаимодействий, которые включают в себя следующие типы взаимодействий: $S+S$; $S+A$; $A+A$, где S – растворитель; A – растворенное вещество.

В настоящее время все большее признание получает следующее определение сольватации, под которым понимают: «... всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных ионов в жидкую фазу растворителя с образованием однородного раствора, имеющего определенный химический состав и структуру». Из процесса сольватации исключается, таким образом, те изменения, которые сопровождаются разрывом химических связей в молекулах растворенного вещества и растворителя, а также явления образования ассоциатов и агрегатов различной природы.

Совокупность изменений в растворе связывают с учетом двух взаимодействий: ион-растворитель и растворитель-растворитель, которые разделяют на две составляющие.

Одна из них определяет «ближнюю» или «первичную» сольватацию, под которой понимают взаимодействие, обусловленное непосредственным контактом молекул растворителя с ионом. «Дальняя» или «вторичная» сольватация характеризует взаимодействие иона с молекулами растворителя, которые непосредственно контактируют лишь с другими молекулами растворителя.

В толковании сольватации проявляется два подхода, которые в своей основе учитывают различные взаимодействия в качестве основной причины. Первый, получивший название термодинамический, преимущественно учитывает взаимодействие ион - растворитель и энергетику этого процесса. Для этого применяются различные т/д функции, через изменение которых отражается изменение в устойчивости агрегата ион - молекула растворителя. В этом подходе решающую роль играет ближняя сольватация, дающая основной вклад в общую энергию взаимодействия.

Другой подход, названный кинетическим, в основе своей рассматривает энергетику взаимодействия растворитель - растворитель и ее изменение под воздействием иона. Т.е. сольватация рассматривается как влияние ионов на трансляцию (перемещение) молекул растворителя в ближайшем окружении иона. Этот взгляд начал развиваться в 40^х годах на основе теории абсолютных скоростей Эйринга и работ Френкеля по вопросам вязкого течения жидкостей. Механизм последнего представляет собой переход индивидуальных молекул жидкости из одного равновесного состояния в другое. Время пребывания молекулы в равновесном состоянии оценивается:

$$\tau = A \cdot \exp E / RT, \text{ где}$$

E – энергия активации перехода молекулы из одного равновесного состояния в другое.

При внесении электролита в жидкость время пребывания молекулы жидкости в равновесном состоянии изменится:

$$\tau_{\text{эл}} = A \cdot \exp E_{\text{эл}} / RT, \text{ а далее поделим эти уравнения почленно:}$$

$$\tau_{\text{эл}} / \tau = \exp (E_{\text{эл}} - E) \text{ или } \tau_{\text{эл}} / \tau = \exp (\Delta E).$$

(ΔE) – трактуется как разность энергий активации перехода молекулы жидкости из ближнего окружения иона (где она находилась в равновесном состоянии) по сравнению с той молекулой, которая не принадлежала к сфере влияния иона. ΔE имеет два значения:

$\Delta E > 0$ и $\Delta E < 0$, что соответствует $\tau_{эл} / \tau > 1$ и $\tau_{эл} / \tau < 1$.

Эти выводы нашли экспериментальное подтверждение. В частности, было установлено, что вязкое течение водных растворов солей, содержащих ионы лития, натрия, магния, фтора, хлора и др. отношение $\eta_{эл} / \eta_{H_2O} > 1$. Это значит, что молекулы воды, находясь в поле иона электролита, утрачивают подвижность, их обмен с остальной массой растворителя затруднен. Так как этому условию отвечает неравенство $\Delta E > 0$ или $\tau_{эл} / \tau > 1$, то говорят о положительной гидратации. В растворах, содержащих ионы калия, рубидия, иода, брома и др. $\Delta E < 0$, т.е. речь идет об отрицательной гидратации. Этому процессу соответствует большая, чем в чистой воде, подвижность молекул воды, составляющих окружение иона ($\tau_{эл} / \tau < 1$).

Рассмотренные подходы, базирующиеся на различных группах методов ФХА, не противоречат, а дополняют друг друга. Правильное и полное понимание процесса сольватации в каждом конкретном случае возможно на основе комплексного подхода, когда к изучению этого процесса привлекаются как т/д, так и кинетические методы.

Следующим вопросом, требующим предварительного обсуждения, является вопрос о механизме сольватации. Первые представления были сформулированы Берналом и Фаулером в начале 40^х годов. Базировались они на экспериментальных фактах, а именно на потенциалах ионизации натрия и кальция, соответственно равных 493 и 1726 кДж/моль. С другой стороны, энергия гидратации образовавшихся в растворе ионов натрия и кальция оказалась близкой по значениям к потенциалам ионизации и составила 477 и 1714 кДж/моль. Физическую сущность этого ученые усмотрели в том, что молекулы воды передают ионам свои электроны. Процесс переноса электронов уподобляется донорно-акцепторному механизму образования химической связи. Более поздними исследованиями Теренина, Дракина и Михайлова был не только подтвержден спектроскопическим методом данный механизм, но и

были раздвинуты границы его применения на целый ряд неводных растворов. В настоящее время представления о донорно-акцепторном механизме взаимодействия ион - растворитель считаются общепризнанными. При сольватации иона происходит своеобразная нейтрализация его заряда молекулами растворителя. Или напротив, заряд иона дискретно распределяется по окружающим его молекулам. Заряд иона при этом как бы утрачивается и его можно уподобить нейтральному атому ближайшего благородного газа. Эта модель сольватации оказалась достаточно плодотворной и послужила основой для решения ряда теоретических вопросов. Последнее, что необходимо обсудить, прежде чем перейти к обзору методов ФХА и интерпретации экспериментальных данных, полученных тем или иным методом, это вопрос о состоянии растворенного вещества в растворе, о многообразии возникающих при этом равновесий.

СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ

Общепринятая в настоящее время схема образования раствора и возникающих в нем равновесий сводится к признанию ряда последовательных стадий. Не все они реализуются в каждом конкретном случае, но каждая из них имеет свое место в общей схеме равновесий, сопутствующих образованию раствора. Первая стадия определяет ассоциативно- диссоциативные процессы, в которых участвует как растворитель, так и растворенное вещество. Растворитель – S, растворенное вещество - A. Полагая, что и растворитель, и растворенное вещество перед образованием раствора характеризовались определенным межмолекулярным взаимодействием, естественно, учесть два очевидных равновесия: $A_x \leftrightarrow xA$ и $S_y \leftrightarrow yS$, характеризующих диссоциацию исходных компонентов под влиянием второго компонента – растворителя и растворенного вещества соответственно.

Вторая стадия – сольватация. Здесь она понимается в узком смысле, как процесс взаимодействия растворителя с растворенным веществом. Уравнение этого равновесного процесса имеет вид: $xA + yS \leftrightarrow A_x \cdot S_y$.

Третья стадия- ионизация - является сложным процессом. Его можно подразделить на два этапа: образование ионизированного комплекса между растворителем S и электролитом $K_p \cdot A_q$. Кроме того, на стадии сольватации воз-

можно образование сольвата $(K_p \cdot Aq)_x \cdot S_y$ и, в дальнейшем, его диссоциация. Наряду с диссоциацией в растворе имеет место и процесс ассоциации ионов, в ходе которого происходит образование заряженных и нейтральных частиц. Ассоциация особенно заметно проявляется в растворителях с низким значением ДП.. В ходе этого процесса образуются ионные ассоциаты различной сложности: ионные двойники (пары) $K^+ + A^- \leftrightarrow K^+A^-$; тройники: катионного $K^+ + A^- + K^+ \leftrightarrow (KAK)^+$ и анионного $A^- + K^+ + A^- \leftrightarrow (AKA)^-$ типа; квадруполь. Поэтому говорят либо о «коротких», «жестких» ионных парах, либо о парах «длинных», для которых характерно сохранение сольватной оболочки каждым из ионов. Перейдем к обсуждению методов ФХА в приложении к электролитным системам.

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Задача исследователей – дать количественную оценку явления растворимости, обусловить границы применимости уравнений, связывающих данное свойство с физико-химическими константами веществ, составляющих систему. Наиболее простым уравнением этого плана, но теоретически обоснованным, является уравнение Шредера-Ле-Шателье:

$$lqS = - \Delta H_{пл} / RT + \Delta H_{пл} / RT_{пл} .$$

Необходимо отметить, что уравнение описывает идеальный раствор, образованный жидкостью и твердым веществом. T – температура опыта. Величина растворимости увеличивается с понижением $T_{пл}$ твердого вещества. Уравнение Шредера не всегда можно использовать для описания реальной кривой растворимости. Анализ данного уравнения показывает, что в координатах

$lqS - 1/T$ зависимость растворимости от температуры является линейной для идеальных растворов, а также для тех реальных систем, в которых не проявляется сильных взаимодействий, приводящих к образованию в растворе кристаллосольватов в твердой фазе. Линейность зависимости нарушается в тех случаях, когда в твердой фазе происходят превращения. Точка излома на зависимости отражает температуру, при которой произошло превращение твердой фазы, а длина прямолинейного участка укажет температурный интервал ее существования.

Уравнение, полученное в рамках теории регулярных растворов, в ряде случаев используется практически. Оно имеет вид:

$$\lg x_A = \lg v_A + v_A \cdot v_S (G_A - G_S)^2 / 2.3R + 0.434 v_S (1 - v_A / v_S), \text{ где}$$

v_A и v_S – мольные объемы растворителя и растворенного вещества;

G – параметр растворимости; $G = \sqrt{T} \cdot \alpha / \beta_t$.

Ограниченность практического применения этого уравнения наряду с объективными причинами обусловлена и отсутствием табличных данных α и β_t .

Что касается растворов электролитов, то единого уравнения растворимости не существует. Это относится как к индивидуальным растворителям, так и к бинарным смесям. Существует значительное число эмпирических уравнений, пригодных к описанию конкретных систем или группы систем. Например, в случае водно-неводного растворителя растворяющую способность оценивают с помощью величин ДП растворителей. Растворимость солей в воде и каком-либо другом растворителе можно определить из уравнения:

$$\lg (S_{H_2O} / S_{SOLV}) = L \cdot (1/E_{SOLV} - 1/E_{H_2O}) + P \cdot (1/E_{H_2O} - 1/E_{SOLV}), \text{ где}$$

L и P – неизменные величины.

Наибольшее внимания заслуживает уравнение Семенченко-Шахпаронова, полученное в рамках электростатических представлений. Рассматриваемое вещество A растворяется последовательно в растворителе S_1 , а затем в S_2 . Величина растворимости вещества A зависит как и в предыдущем уравнении от ДП растворителей, а также от коэффициента активности, межмолекулярного расстояния, значения газовой постоянной и температуры (уравнение не приводится). Данное уравнение применяется для определения растворимости вещества A в растворителях одной химической природы. При определенных допущениях (стандартизирование одного из растворителей) уравнение упрощается и принимает вид:

$$\lg S_{SOLV} = A + B/E, \text{ где}$$

A и B – постоянные величины для каждой группы химически подобных растворителей.

Уравнение подтверждается многочисленными экспериментальными данными, отражающими линейность растворимости от обратной величины ДП для

одного и того же растворяемого вещества в различных растворителях одной химической природы. Такая точка зрения исходит из работ Борна.

Борн рассматривал растворение и сольватацию как следствие ион-дипольного взаимодействия. Согласно Борну, при переносе иона из вакуума в среду с определенной величиной ДП, выделяется энергия сольватации, равная разности энергии поля в вакууме и в данной среде:

$$E = z^2 e^2 / 2r \cdot (1 - 1/E).$$

Следовательно, растворимость солей должна понижаться с уменьшением ДП соответствующих жидкостей. Однако ограниченность электростатической концепции становится очевидной на практике: растворитель с большим значением ДП хуже растворяет многие соединения, чем растворитель с меньшим значением ДП. В подавляющем большинстве случаев электролиты в неводных растворах ведут себя иначе, чем в воде. Данные о растворимости некоторых солей в спиртах, ДМФА, ацетоне, пиридине и др. показывают, что процесс растворения определяется не столько физическими свойствами (ДП) сколько природой растворителя (донорное число) и растворенного вещества (радиус катиона, аниона). Измайлов и сотрудники, экспериментально изучая растворимость отдельных солей в спиртах, пришли к выводу, что растворимость солей зависит от $1/E$, подтвердив тем самым ранее рассмотренное уравнение:

$$\lg S_{\text{SOLV}} = A + B/E.$$

В середине 70^х годов 20^{го} века в литературе появились сообщения об успехах применения метода Питцера в количественном описании констант равновесия, а также растворимости. Сущность метода сводится к следующему: на базе теоретического уравнения введением эмпирических параметров составляется новое уравнение, пригодное для описания какого-либо процесса. Затем оно уточняется (подбираются эмпирические параметры) в ходе сравнения рассчитанных величин с измеренными экспериментально. Этот итерационный процесс продолжается до тех пор, пока не получают совпадающие результаты.

Следует отметить, что этот подход не имеет предсказательной силы, то есть теоретически рассчитать константу равновесия на основе физико-химических

свойств исходных веществ невозможно. Однако он существенным образом сокращает объем экспериментальной работы, позволяя ограничиваться 4-5 измерениями в тех случаях, когда требовалось измерить 7-10 точек.

ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Обсуждение плотности растворов электролитов сводится к анализу двух зависимостей: зависимости плотности растворов электролитов от концентрации электролита и от температуры. Рассмотрим концентрационную зависимость плотности.

Надо признать, что плотность раствора электролита не является линейной функцией его концентрации. Это неоднократно подтверждалось экспериментально, начиная с классических работ Д.И. Менделеева, измерившего плотность системы вода – серная кислота и установившего образование гидратов серной кислоты в растворе. При этом Менделеев прибегал к анализу экспериментальных данных с помощью графической зависимости плотность – концентрация электролита и отклонение плотности – концентрация электролита. Перечисленные соотношения приемлемы для таких систем, которые представлены неограниченно смешивающимися компонентами, например, вода – кислота, вода – аммиак, а также такими, которые имеют широкую область гомогенно – жидкого состояния в тех или иных условиях температуры. Таких систем для неводных растворителей сравнительно немного, например, иодид калия – ацетонитрил. Гораздо чаще, особенно для твердых электролитов, концентрационный интервал ограничен 3-5 моль/л растворенного вещества. Поэтому нелинейность плотности растворов электролитов обусловлена двумя причинами – это интервал гомогенно-жидкого состояния растворитель – растворитель и растворитель – твердое вещество ($S_1 - S_2$ и S – твердое вещество). Однако, тем не менее, анализ экспериментального материала электролитных систем целесообразно начинать с обзора зависимостей плотность – концентрация электролита. Появление очевидных или «сглаженных» экстремумов или точек излома на кривых зависимостей является отражением взаимодействий, происходящих в системе.

Более чувствительной к взаимодействиям в растворе величиной является кажущийся молярный объем электролита (φ_M). Понятие о кажущемся моляр-

ном объеме электролита было введено Мэссоном в середине 30^х годов 20 века. На основе экспериментальных данных ученым было предложено уравнение вида:

$\varphi_M = \varphi^* + k\sqrt{c}$, где c – концентрация (моль/л), φ^* и k – константы для данной электролитной системы.

Данное уравнение констатирует линейность изменения φ_M от \sqrt{c} . Действительно, графическая зависимость остается линейной в том интервале концентраций, в котором не происходит изменений в характере взаимодействия электролита с растворителем.

Если в растворе происходят изменения, то это отражается на ходе зависимости φ_M от \sqrt{c} . На последней появляются точки «излома». Появление экстремальных точек связывают с изменениями в процессе сольватации. Рассмотрим процесс: появление первых порций электролита в растворе ведет к его микроструктурированию, т.е. ориентации определенного числа молекул растворителя в поле иона. При этом происходит поляризация растворителя не только непосредственно контактирующего с ионом, но и находящегося от него на некотором удалении. Радиус ионной атмосферы или линейный размер сольватного облака можно оценить в рамках электростатической теории

Дебая-Онзагера-Хюккеля по следующей формуле:

$$r = 1/\chi = (\sqrt{10^3 \cdot E \cdot k \cdot T / 8\pi \cdot e^2 \cdot N_A}) \cdot 1/\sqrt{c}.$$

Для водного раствора электролита 1.1 радиус составляет 10А° при $c = 0.01$ моль/л. Полагая, что радиус иона (кристаллографический) равен 1А°, можно сказать, что радиус ионной атмосферы в 10 раз больше. После вычислений можно убедиться, что в таком растворе некоторая часть растворителя остается вне воздействия поля иона.

Последующие добавки порций электролита приведут к тому, что весь растворитель будет задействован в процессе сольватации, участвуя в формировании сольватного облака. Если продолжить увеличение концентрации электролита, то это вызовет перераспределение растворителя в растворе, разрушение одних и образование новых сольватных сфер. В энергетическом отношении это будет сопровождаться сменой знака энтальпии сольватации, т.е. раствор приобретает новое качество, чему и соответствует появление точек

излома на кривой зависимости $\varphi_M - \sqrt{c}$. Координаты точек излома соответствуют числу сольватации – тем самым определяют число молекул растворителя, образующих сольватную сферу иона. Эмпирическое уравнение Мэссона позднее получило обоснование в рамках электростатической теории растворов. По результатам измерений плотности растворов кажущийся молярный объем электролита может быть вычислен по уравнению:

$$\varphi_M = 1/c_m [(1000 + M_2 \cdot c_m) / \rho_1 - 1000 / \rho_0], \text{ где}$$

c_m – молярная концентрация раствора; ρ_0 и ρ_1 – плотности растворителя и раствора.

Кажущийся молярный объем электролита целесообразно определять не только для бинарных систем электролит – индивидуальный растворитель. Анализ этой величины может быть полезен и в случае использования смешанного растворителя. Определив φ_M в таких системах для растворителей различных свойств, можно выяснить вопрос о преимущественной сольватации электролита одним из растворителей и последующую пересольватацию в ходе изменения концентрации жидких компонентов. Графически эта задача разрешается в координатах φ_M - состав бинарного растворителя. Ход кривой в этих координатах характеризуется наличием достаточно выраженного экстремума. Его появление обусловлено различными физико-химическими свойствами растворителей, составляющих смесь: поляризуемостью, стерическими параметрами, донорно-акцепторными свойствами и др.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ

Температурная зависимость плотности аппроксимируется рядом эмпирических зависимостей, среди которых чаще всего применяются уравнения вида:

$$\rho_t = \rho_0 + at \text{ (или } T) \text{ и } \rho_t = \rho_0 + at + bt^2 .$$

Данные зависимости – нелинейные. Аналогично рассмотренным определяются зависимости $\varphi_M = f(t)$. Где используются данные уравнения? Температурная зависимость $\rho = f(t)$ применяется при вычислениях коэффициента расширения – важного параметра при конструировании технологических аппаратов или, например, электрохимических устройств: аккумуляторов, источников тока. Температурная зависимость кажущегося молярного объема несет информацию об устойчивости сольватной сферы при изменении тем-

пературы раствора, т.е. есть возможность хотя бы на качественном уровне оценить энергию связи электролит – растворитель.

Лекции № 8-9

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вязкость растворителя при растворении в нем электролита изменяется. Она может как возрастать, так и уменьшаться в зависимости от природы компонентов, составляющих раствор. Кроме того, вязкость раствора зависит и от температуры. Рассмотрим концентрационную и температурную зависимости вязкости электролитов и ту информацию, которую можно извлечь при анализе этих зависимостей.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ

Следует сразу отметить, что строгих количественных уравнений, связывающих вязкость раствора с его концентрацией, не существует. Однако известен ряд эмпирических или полуэмпирических уравнений, пригодных для описания вязкости растворов веществ близкой химической природы. Из них наибольшее применение нашло уравнение Джонса-Дола:

$$\eta / \eta_s = \eta_{\text{отн}} = 1 + A\sqrt{C} + B \cdot C \quad (1), \text{ где}$$

η_s – вязкость растворителя;

A и B – эмпирические множители; C – концентрация раствора, моль/л.

Константа A всегда положительна, тогда как B может быть как величиной положительной, так и отрицательной в зависимости от свойств растворителя и электролита. Заметим, что уравнение Джонса-Дола после небольших преобразований отражает линейность изменения вязкости от \sqrt{C} :

$$(\eta / \eta_s - 1) / \sqrt{C} = A + B \cdot \sqrt{C} \quad (2).$$

В координатах $(\eta / \eta_s - 1) / \sqrt{C} - \sqrt{C}$ A отражается отрезком ординаты, а B – угловым коэффициентом. По своей физической сути коэффициент A в уравнении Джонса-Дола ответственен за межмолекулярные взаимодействия в растворе электролита, а коэффициент B отражает взаимодействие ион – растворитель. Таким образом, параметр B в зависимости от природы растворителя электролита влияет на изменение вязкости раствора, либо уменьшая, либо увеличивая ее величину. Рассмотрим причины данного явления.

1. На основе данных экспериментального материала установлено, что в одном и том же растворителе электролиты, представленные различными по заряду (z) и размерам ионами (r), по разному влияют на вязкость. Можно констатировать, что чем больше отношение z/r , тем выше вязкость раствора электролита. И, напротив, большие по размеру ионы малого заряда так влияют на растворитель, что $B < 0$. В этом случае говорят об эффекте отрицательной вязкости. Объяснение этому состоит в том, что ион, обладающий большой поверхностной плотностью заряда, образует более устойчивые и крупные по размеру сольватные сферы. Противоположное действие на растворитель оказывает ион с малой плотностью заряда.

2. Далее, если растворитель представляет собой ассоциированную жидкость, то малые ионы, внедряясь в полости таких ассоциатов, способствуют их упрочнению. Крупные же ионы в ходе сольватационных процессов в большей степени способствуют разрушению ассоциатов, т.е. действуют как деструктурирующий фактор.

Этот качественный, весьма приближенный в количественном отношении, анализ зависимости вязкости от свойств компонентов системы, был использован в качестве основы для выявления отдельных составляющих вязкого течения жидкости на вязкость электролитных систем:

$$\eta = \eta_s + \eta_E + \eta_{OP} + \eta_{СТР} + \eta_{i-i} \quad (3), \quad \text{где}$$

η_s – вязкость индивидуального растворителя;

η_E – вязкость, обусловленная размером иона и совместным переносом растворителя с ним;

η_{OP} – вязкость, обусловленная поляризующим действием иона на растворитель;

$\eta_{СТР}$ – вязкость, обусловленная структурными особенностями растворителя и влиянием иона на неё;

η_{i-i} – вязкость, обусловленная межйонным взаимодействием.

В уравнении (3) перенесем η_s в левую часть уравнения и получим:

$$\eta - \eta_s = \eta_E + \eta_{OP} + \eta_{СТР} + \eta_{i-i}$$

Ранее известно, что: $\eta / \eta_s = 1 + A\sqrt{C} + B \cdot C$ (1), далее перенесем единицу влево:

$\eta / \eta_s - 1 = A\sqrt{C} + B \cdot C$, преобразуем левую часть:

$(\eta - \eta_s) / \eta_s = A\sqrt{C} + B \cdot C$, а затем вернемся к уравнению (3), вставим его правую часть в предыдущее выражение:

$$\eta_E + \eta_{OP} + \eta_{СТР} + \eta_{i-i} = \eta_s (A\sqrt{C} + B \cdot C) \text{ и получим уравнение (4).}$$

Слагаемое $\eta_s \cdot A\sqrt{C}$ в уравнении Джонса-Дола ответственно из вышесказанного за межионное взаимодействие и поэтому, считая, что $\eta_{i-i} = \eta_s \cdot A\sqrt{C}$, уравнение (4) сводится к виду:

$$\eta_E + \eta_{OP} + \eta_{СТР} = \eta_s \cdot B \cdot C \text{ (5).}$$

Из (5) следует, что относительные вклады составляющих η_E , η_{OP} и $\eta_{СТР}$ будут определять не только численные значения B , но и его знак. При этом вклады η_E и η_{OP} всегда положительны, поскольку обусловлены появлением иона в растворе и его взаимодействием с растворителем. Составляющая $\eta_{СТР}$ противоположна по своему влиянию на сумму двух первых составляющих, т.к. связана со структурированностью растворителя под действием иона.

Рассмотрим пример: в растворе появились ионы лития, натрия, магния и другие, подобные им, с высокой поверхностной плотностью заряда (малым радиусом). Это значит, что такой ион оказывает сильное поляризующее влияние на молекулы растворителя как ближнего, так и дальнего окружения. Его взаимодействие с растворителем настолько энергично, что при трансляции (перемещении) он сохраняет сольватную сферу (хотя бы ближнего окружения). Т.е. в этом случае сумма $\eta_E + \eta_{OP}$ достаточно велика. Растворитель под влиянием таких ионов увеличивает свою структурированность. Поэтому в условиях конкретных растворителей и ионов с малым радиусом отмечается соотношение $\eta_E + \eta_{OP} > \eta_{СТР}$, что определяет положительную величину B . А поскольку на практике опираются на эксперимент, речь идет об обратной зависимости: если B – положительна в этих растворах, следовательно:

$$\eta_E + \eta_{OP} > \eta_{СТР}.$$

Напротив, в растворах, содержащих крупные ионы, подобные рубидию, цезию или алкил-производным аммония, наблюдается малая поляризуемость растворителя, образование неустойчивых сольватных сфер с высокой скоростью обмена молекул растворителя. В результате чего трансляция иона происходит без переноса растворителя. Такие ионы в растворе способствуют

разрушению ассоциатов растворителя, т.е. уменьшают его структурную упорядоченность. В связи с этим могут создаваться условия, при которых : $\eta_E + \eta_{OP} = \eta_{СТР}$ или даже $\eta_E + \eta_{OP} < \eta_{СТР}$. И тогда, имея в виду последнее неравенство, параметр B может приобрести отрицательное значение ($B < 0$). В этом случае говорят об отрицательной вязкости раствора электролита.

Уравнение Джонса-Дола ограничено в своем применении концентрацией растворов, не превышающей 0,05 – 0,1 моль. А в тех случаях, когда возникает необходимость его использования для более концентрированных растворов, уравнение Джонса-Дола дополняют рядом эмпирических членов, например:

$$\eta_{отн} = 1 + A\sqrt{C} + B \cdot C + D \cdot C^2 + E \cdot C^3 + \dots \quad (6),$$

которые являются лишь корректирующими слагаемыми и не несут какой-либо смысловой нагрузки.

Наряду с уравнением (6) существуют другие эмпирические уравнения

$\eta = f(C)$, которые отражают зависимость вязкости раствора от концентрации электролита в нем для вполне определенных единичных систем или систем с одинаковой природой компонентов.

Несколько обособленно среди многочисленных эмпирических уравнений стоит уравнение Стокса:

$$\ln \eta_{отн} = \beta \cdot C / (1 - \alpha \cdot C) \quad (7),$$

которое хорошо согласуется с экспериментом в области концентраций

$0,01 \text{ моль} \leq C < \text{насыщенный раствор}$. В своей основе оно содержит уравнение вязкого течения суспензий Эйнштейна. В области разбавленных растворов, где $(1 - \alpha \cdot C) \sim 1$, уравнение (7) приобретает вид:

$$\ln \eta_{отн} = \beta \cdot C,$$

которое после разложения в ряд Маклорена преобразуется: $\eta_{отн} = 1 + \beta \cdot C$.

Из вышеизложенного следует, что уравнение Джонса-Дола вида (1) и Стокса (7) должны иметь общую основу, состоящую в признании одинакового физического смысла постоянных множителей. На самом деле, коэффициент β в уравнении (7) Стокса полностью соответствует коэффициенту B в уравнении (1) Джонса-Дола и содержит аналогичные составляющие.

В ходе комплексного исследования электролитного раствора, когда изучается ряд свойств, в том числе вязкость и кондуктометрические свойства, появляется возможность для оценки размера сольватированного иона. Этот подход основан на законе Эйнштейна-Стокса:

$$r_C = |z| \cdot F^2 / 6\pi N_A \eta_s \lambda_0, \text{ где}$$

η_s – вязкость индивидуального растворителя;

λ_0 – предельная ионная электропроводность.

Согласно закону определяется размер движущейся частицы (иона) с его окружением. Изменяя концентрацию электролита, можно определить наиболее устойчивый агрегат, существующий в растворе и число молекул растворителя, образующих сольватную сферу. Для этого необходимо воспользоваться табулированными размерами молекул и кристаллографическими радиусами ионов. Геометрические размеры многоатомных молекул вычислить достаточно сложно. Поэтому ограничиваются определением размеров сольватированных ионов. Для систем, образованных жидким электролитом, дополнительно открывается ещё одна возможность определения состава продукта взаимодействия электролита с растворителем.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТТОВ

Для исследования температурной зависимости вязкости электролитных систем используются температурные коэффициенты вязкости – абсолютный и относительный, энергия вязкого течения и энергия связи. В дополнении к этому следует упомянуть о т/д функциях, характеризующих вязкое течение, и применение которых в этом случае имеет особый смысл. Так, при сопоставлении т/д функций с соответствующими величинами электропроводности появляется возможность высказать суждение относительно механизма переноса электрического тока через раствор.

В рамках теории абсолютных скоростей свободная энергия Гиббса может быть вычислена по уравнению:

$$\Delta G^\ddagger \eta = 19,1445 T (5.6209 + \lg M + \lg v), \text{ где } v \text{ – кинематическая вязкость;}$$

$$v = \eta / \rho;$$

M – молекулярная масса жидкости.

Энтропийная составляющая определяется по формуле:

$$\Delta S^{\neq} \eta = \partial \Delta G^{\neq} \eta / \partial T,$$

т.е. как угловой коэффициент зависимости $\Delta G^{\neq} \eta - T$.

И, наконец, $\Delta H^{\neq} \eta = \Delta G^{\neq} \eta + T \Delta S^{\neq} \eta$.

Свободная энергия Гиббса $\Delta G^{\neq} \eta$ служит индикатором для определения механизма переноса тока. Если $\Delta G^{\neq} \eta > \Delta G^{\neq} \lambda$, то перенос носит эстафетный характер, при обратном соотношении значений энергий – трансляционный.

Для оценки состояния электролитного раствора анализируется изменение энтропийной составляющей $\Delta S^{\neq} \eta$, поскольку по своему физическому смыслу она ответственна за структурированность раствора. При этом целесообразно сопоставление зависимостей $\Delta S^{\neq} \eta$ – состав для электролитного и неэлектролитного раствора. В ходе сопоставления м.б. выяснены на качественном уровне вопросы избирательного взаимодействия электролита с тем или иным жидким компонентом смешанного растворителя.

Лекция № 10

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЕ

Рассмотрим некоторые виды фальсификации плодово-ягодных и овощных соков, которые могут быть фальсифицированы как в процессе производства, так и при реализации на предприятиях общественного питания или торговли:

1. Разбавление соков питьевой водой;
2. Разбавление соков питьевой водой с последующим добавлением сахара;
3. Разбавление соков питьевой водой с последующим добавлением сахара и лимонной кислоты.

Исследование соков, изъятых на предприятиях общественного питания или торговли (тех, которые уже находятся в продаже) всегда проводится в сравнении с контрольным образцом, за который принимается сок той же партии из баллона, открытого в присутствии проверяемого лица. Исследование начинается с определения таких физико-химических показателей, как:

1. Плотность соков;

2. Содержание восстанавливающих сахаров;
3. Содержание сахарозы;
4. Общая титруемая кислотность;
5. Определение содержания органических кислот методом хроматографии в тонком слое.

Оценка качества исследуемого сока проводится сравнением физико-химических показателей и хроматограмм органических кислот образцов исследуемого и контрольного сока.

При разбавлении соков питьевой водой значения первых четырех показателей будут пропорционально занижены в сравнении с контрольным образцом.

1. Разбавление соков питьевой водой. Для определения степени разбавленности соков можно воспользоваться формулой из методического указания по лабораторному контролю за качеством продуктов:

$$V_B = V_{\text{иссл}} (d_{\text{конт}} - d_{\text{иссл}}) / (d_{\text{иссл}} - 1) \quad (1), \text{ где}$$

V_B – объем добавленной воды в порции сока (мл);

$V_{\text{иссл}}$ – объем исследуемого сока (мл);

$d_{\text{конт}}$ – относительная плотность контрольного образца сока;

$d_{\text{иссл}}$ – относительная плотность исследуемого образца сока.

Известно, что относительная плотность – это отношение плотности данного вещества к плотности вещества, взятого за эталон. Для твердых и жидких веществ в качестве эталона в химической экспертизе берется чистая вода с $\rho = 1 \text{ г/мл}$. Тогда относительная плотность, оставаясь безразмерной величиной, оказывается численно равной обычной плотности. Для газов за эталон чаще всегда берется сухой воздух (при н.у. $d_{\text{возд}} = 1.293 \text{ кг/м}^3$), но может быть взят любой другой газ.

2. Разбавление соков питьевой водой с последующим добавлением сахара. Если к разбавленному питьевой водой соку добавляют сахарный песок, то величина плотности разбавленного сока может оказаться близкой по своему значению плотности контрольного образца. Однако значение содержания восстанавливающих сахаров и общая титруемая кислотность исследуемого сока, будут меньше, чем у контрольного. При этом интенсивность пятен органических кислот на хроматограмме исследуемого образца будет пропор-

ционально занижена, а содержание сахарозы значительно завышено в сравнении с контрольным образцом. Ввиду того, что добавление сахарного песка увеличивает плотность сока воспользоваться формулой (1) нельзя. Расчет количества добавленной воды и сахара в порции исследуемого сока проводится по формулам, полученным совместным решением системы трех уравнений:

1) уравнение баланса масс для порции исследуемого сока:

$$V_{\text{иссл}} \cdot \rho_{\text{иссл}} = V_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{в}} + V_{\text{к.с.}} \cdot \rho_{\text{к}} + X ;$$

2) уравнение баланса сахарозы:

$$V_{\text{иссл}} \cdot C_{\text{иссл}} / 100 = C_{\text{к}} \cdot V_{\text{к.с.}} / 100 + X ;$$

3) уравнение баланса объемов:

$$V_{\text{иссл}} = V_{\text{к.с.}} + V_{\text{в}} + 0.617X , \text{ где}$$

$V_{\text{иссл}}$ и $\rho_{\text{иссл}}$ - объем (мл) и плотность исследуемого сока ;

$V_{\text{в}}$ и $\rho_{\text{в}}$ - объем (мл) и плотность воды в порции сока ;

$V_{\text{к.с.}}$ - объемное содержание сока, соответствующего стандарту в порции исследуемого сока ;

$\rho_{\text{к}}$ - плотность контрольного образца сока ;

X - количество добавленного сахара в г ;

$C_{\text{иссл}}$ и $C_{\text{к}}$ – содержание сахарозы (г) в 100 мл исследуемого сока и контрольного образца ;

$0.617X$ - объем, занимаемый добавленным сахаром, пропорциональный его количеству X .

3. Наиболее сложен для исследования сок, фальсифицированный разбавлением питьевой водой с последующим добавлением сахара и лимонной кислоты.

При этом кислотность и плотность исследуемого сока и контрольного образца могут иметь близкие значения. Содержание сахарозы в исследуемом соке будет завышено, а содержание восстанавливающих сахаров – занижено по сравнению с контрольным образцом. Интенсивность пятна, соответствующего лимонной кислоте на хроматограмме органических кислот, будет больше для исследуемого сока, чем для контрольного образца.

В плодово-ягодных соках содержание сахаров в 10-15 раз превышает содержание органических кислот.

Поэтому при доведении разбавленных соков до нормы по содержанию суммы кислот и значению плотности требуется значительно меньшее количество лимонной кислоты, чем сахара. Это дает возможность при расчете степени разбавления соков пренебречь добавлением лимонной кислоты и использовать выше приведенные формулы баланса. При этом рассчитанное значение количества добавленной воды в порции сока получится несколько заниженным. Ошибка определения воды не превышает 1.5%. В случае необходимости учета количества прибавленной лимонной кислоты существуют уравнения учета, которые рассматриваются в специальной литературе для служебного пользования. Во всех случаях фальсификации соков имелись в виду осветленные и неосветленные натуральные соки, не содержащие мякоти. Для определения этих же показателей для соков с мякотью последние необходимо профильтровать.

Рефрактометрический метод в химической экспертизе при определении коэффициента преломления стекла

Конечно, осколки разбитого стекла могут быть настолько малы, что найти на них поверхность, удобную для измерения коэффициента преломления бывает очень трудно. Вот почему на практике коэффициент преломления определяют иммерсионным методом, суть которого заключается в следующем. Если два вещества отличаются между собой по величине коэффициента преломления, то граница раздела между ними выражена довольно резко. Напротив, если коэффициенты преломления двух веществ одинаковы, линия раздела между ними исчезает. Осколок стекла помещают в различные жидкости с разными коэффициентами преломления. Как только величины коэффициентов преломления исследуемого образца и жидкости совпадают, граница раздела двух сред становится невидимой.

В своей практической работе эксперту довольно редко приходится определять абсолютные значения этого оптического параметра, так как обычно ему надо дать ответ на вопрос, от какого стекла откололся данный осколок, взятый в качестве вещественного доказательства? Поэтому чаще всего эксперт прибегает к сравнительному анализу: он помещает два осколка стекла в одну

и ту же иммерсионную жидкость и очень внимательно следит, одновременно ли исчезает граница раздела исследуемых образцов и жидкости.

2. Рефрактометрический метод используется при контроле качества творожных изделий и отделочных полуфабрикатов, блюд из творога, напитков, сиропа, компотов, сладких железированных блюд, повидла – фарша для пирожков. Он основан на зависимости между коэффициентом преломления и концентрацией раствора сахарозы. Определение сводится к измерению коэффициента преломления полуфабриката (изделия), а для некоторых объектов – водной вытяжки из них.

Реактивы. 1. 7%-ный раствор сернистой меди. 2. 1 н раствор гидроксида натрия. 3. насыщенный раствор гидроксида бария.

Приборы, посуда. Рефрактометр РПЛ-3 или РЛУ; ультратермостат; стаканы химические вместимостью 100 мл; колбы конические вместимостью 100 мл; воронки; стеклянные палочки.

Техника работы. Перед началом работы на штуцеры рефрактометра надевают резиновые шланги и соединяют их с ультратермостатом, отрегулированным на 20°C. Через 10 мин. проверяют показания прибора по дистиллированной воде. Визирная линия должна проходить через нулевое деление шкалы или коэффициент преломления 1,3329.

Сухой неворсистой тканью вытирают призму рефрактометра, наносят на ее поверхность несколько капель исследуемого раствора (вытяжки) и снимают показания: коэффициент преломления или содержание сухих веществ. Замер проводят 2 – 3 раза и для расчета берут среднее арифметическое значение.

Количество сахарозы (X, %) вычисляют по формуле

$$X = 2a - 4,9,$$

где a – содержание сухих веществ при 20°C;

4,9 – эмпирически найденная величина.

3. Рефрактометрический метод применяется для определения жира в кулинарных, хлебобулочных и мучных кондитерских изделиях, консервированных продуктах, концентратах первых и вторых обеденных блюд.

Принцип метода основан на том, что при растворении жира коэффициент преломления растворителя понижается пропорционально количеству присут-

ствующего жира. По разности между коэффициентом преломления чистого растворителя и раствора жира определяют содержание последнего.

Реактивы. Бромнафталин-альфа с коэффициентом преломления около 1,66 или хлорнафталин-альфа с коэффициентом преломления около 1,63.

Приборы, посуда. Рефрактометр с предельным коэффициентом преломления до 1,7 любой системы, пригодный для определения жира; ступка фарфоровая диаметром не более 7 см или фарфоровая чашка; стаканы стеклянные вместимостью 25-50 мл; воронки стеклянные диаметром не более 3 см; микропипетка вместимостью 2 см с делениями на 0,02 мл; пикнометр стеклянный вместимостью 25-50 мл; бумага фильтровальная; вата обезжиренная гигроскопическая; беззольные фильтры.

Техника работы. В маленькую фарфоровую ступку с прокаленным песком (1-2 г) отвешивают гомогенизированную пробу, величина которой равна (в г) при содержании жира (в %): более 30 – 0,5; от 20 до 30 – 0,75; от 10 до 20 – 1,00; от 5 до 10 – 1,50; менее 5 – 2,00 – 5,00.

Пробу подсушивают на песчаной бане до полного испарения влаги, после чего охлаждают в эксикаторе, измельчают и отбирают пробу (около 2 г).

Подсушенную навеску тщательно растирают, приливают растворитель (2 мл на 1 г навески), который набирают калиброванной пипеткой с помощью маленькой груши. Навеску с растворителем тщательно растирают в течение 3 мин. Работу с растворителем проводят под тягой. Смесь из ступки переносят на маленький складчатый фильтр. Фильтрат собирают в пробирку.

Призмы рефрактометра протирают спиртом, после чего на нижнюю призму наносят 2 – 3 капли фильтрата, термостатируют 2 – 3 мин и снимают показания. Одновременно отмечают температуру с точностью до 0,2°C. Определение повторяют 2 – 3 раза, беря за результат среднее арифметическое.

Содержание жира (X, г) вычисляют по формуле:

$$X = V_p d_{\text{ж}} / m \cdot (P_p - P_{\text{рж}}) / (P_{\text{рж}} - P_{\text{ж}}) \cdot 100 \cdot P,$$

где V_p – объем растворителя, взятый для извлечения жира, мл;

$d_{\text{ж}}$ – относительная плотность жира при 20°C;

P_p – коэффициент преломления растворителя;

$P_{\text{рж}}$ – коэффициент преломления раствора жира;

$P_{\text{ж}}$ – коэффициент преломления жира при 20°C;

m – масса навески продукта, г;

P – масса исследуемого блюда, г.

Расхождение результатов при параллельных определениях на должно превышать 0,5%.

Если неизвестно, какой жир содержится в изделии, или в рецептуру последнего входит смесь жиров, поступают следующим образом: 5 – 10 г измельченной пробы обезвоживают серноокислым натрием (2 – 4 г), смешивают с 15 – 25 мл летучего жирорастворителя (например, диэтиловым эфиром, хлороформом), взбалтывают в течение 15 мин и фильтруют в колбочку. Растворитель полностью отгоняют, остаток подсушивают, после чего определяют коэффициент преломления выделенного жира. Плотность последнего принимают равной 0,925.

В полуфабрикатах из муки, хлебобулочных и мучных кондитерских изделиях содержание жира подсчитывают в % в пересчете на сухое вещество по формуле:

$$X = V_{pдж} / m \cdot (P_p - P_{pж}) / (P_{pж} - P_{ж}) \cdot 100 \cdot 100 / 100 - W ,$$

где W – влажность продукта, %;

Остальные обозначения те же, что и в предыдущей формуле.

Саратовский государственный университет имени Г.Чертвышевского