

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології**

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри хімії і хімічної
технології

_____ А.Д. Кустовська
« _____ » _____ 2022 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

**ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»**

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Вплив поверхнево активних речовин на тиск насиченої пари
вуглеводнів різної молекулярної будови»**

Виконавець: студент 4 курсу групи ХП 405 Б Фріга Р.Р. _____

Керівник: проф., д.х.н. Ледовських В.М. _____

Нормоконтролер: доц. Максимюк М.Р. _____

Київ 2022

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри хімії і хімічної
технології

_____ А.Д.Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Фріги Романа Романовича

1. Тема роботи: «Вплив поверхнево активних речовин на тиск насиченої пари вуглеводнів різної молекулярної будови» затверджена наказом ректора від 20.04.2022 р. №417/ст .

2. Термін виконання роботи і захисту дипломних робіт з 23 травня 2022 року по 19 червня 2022 року.

3. Вихідні дані до роботи: вплив поверхнево активних речовин на тиск насиченої пари вуглеводнів різної молекулярної будови .

4. Зміст пояснювальної записки:

Вступ.

Розділ 1. Рідини. Міжмолекулярна взаємодія. Тиск насиченої пари.

Розділ 2. Поверхнево-активні речовини (ПАР). Вплив ПАР на тиск насиченої пари вуглеводнів.

Розділ 3. Експериментальна частина.

Висновки. Список бібліографічних посилань та використаних джерел.

6. Календарний план – графік

№ п/п.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.2022- 25.05.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми.	26.05.2022- 27.05.2022	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження.	28.05.2022- 30.05.2022	
4.	Проведення експериментальних досліджень.	31.05.2022- 04.06.2022	
5.	Обробка експериментальних даних.	05.06.2022- 07.06.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	08.06.2022- 09.06.2022	
7.	Захист дипломної роботи	15.06.2022	

Дата видачі завдання: «23» травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи: професор, д.х.н. Ледовських В.М. _____

Завдання прийняв до виконання: Фріга Р.Р. _____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Вплив поверхнево активних речовин на тиск насиченої пари вуглеводнів різної молекулярної будови»: містить 50 ст., 16 рис., 10 табл., 35 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: Поверхнево-активні речовини, вивчення їх впливу на міжмолекулярну взаємодію вуглеводнів, що впливає на зміну тиску насиченої пари.

Мета роботи: Довести зміну тиску насиченої пари під впливом ПАР.

Методи дослідження: Використання диференційного манометра, та розрахунків для визначення зміни тиску насиченої пари.

ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ, ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ,
МАНОМЕТР, МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ, ВУГЛЕВОДНІ,
ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ, ЗАКОН РАУЛЯ.

ВИСНОВКИ.....	47
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..	48

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день процес нафтопереробки є досить «брудним», тобто після відбору необхідних нам фракцій у залишках перегонки, залишається певний об'єм необхідних нам речовин. Подальше виділення цих речовин за простих умов є неможливим, тут нам таки й знадобляться поверхнево-активні речовини.

Поверхнево-активні речовини можуть не тільки зменшувати випаровування певних речовин з нафти під час її зберігання, а й навпаки за певних умов ми можемо збільшувати вихід необхідних нам речовин під час переробки.

Дія поверхнево-активних речовин полягає у зміні міжмолекулярної взаємодії у вуглеводнів, саме тому це призводить до збільшення тиску насиченої пари, зменшенню температури кипіння та як наслідок – збільшення виходу продукту.

Мета. Метою роботи є дослідження впливу поверхнево-активних речовин на зміну тиску насиченої пари, як змінюються ці показники в залежності від будови молекул різних вуглеводнів.

РОЗДІЛ 1.РІДИНИ. МІЖМОЛЕКУЛЯРНА ВЗАЄМОДІЯ. ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ.

1.1.Загальне поняття про рідини.

Внутрішня будова рідин на даний момент достеменно не досліджена, на даний час існує лише теорія рідкого стану.

Це зумовлено тим, що внутрішній стан рідини значно складніший ніж внутрішній стан газів чи твердих речовин. В порівнянні з газами рідини мають

значно більшу густину. Відстані між молекулами в рідинах настільки малі, що властивості рідин зазвичай визначаються власним об'ємом молекул та взаємним притяганням між ними. При малих відстанях між молекулами велике значення також мають їх геометрична форма та полярні властивості. Властивості полярних рідин залежать не тільки від взаємодії їх молекул одна з одною, але й між окремими частинами різних молекул.

Перші спроби створити теорію рідкого стану були засновані на допущеннях аналогічних газовому стану. Дослідження процесів спалювання газів та відкриття критичної температури відкрило можливість безперервного переходу одного з цих станів в інший. Неодноразові спроби вивести рівняння рідкого стану, заснованих на уявленнях аналогії між рідким та газовим станами, не дало жодних результатів, так як вони не відображали складності взаємодії між молекулами в рідині.

Нові дані про внутрішню будову рідин були отримані трохи пізніше в результаті дослідження полярної структури молекул за допомогою рентгенівського аналізу, вивчення діелектричної провідності, ядерного магнітного резонансу тощо. Вагомий науковий внесок був отриманий у

роботах М.І. Шахпаронова та інших при застосуванні методів акустичної спектроскопії, діелектричної радіоспектроскопії, а також вивченні спектрального складу світла при проходженні нього через рідини за різних умов.[1]

Коли молекули рідини мають полярність, то окрім взаємного притягання, властивого і неполярним молекулам, спостерігається і взаємодія між різними частинами молекул, які несуть електричний заряд. Це робить взаємне положення молекул хаотичним. Положення молекул, яке відповідає взаємному відштовхуванню (Рис.1. *а*) буде нестійким, а положення, яке відповідає (Рис.1. *б*) буде домінуючим і зберігається довше в часі. Положення *б* супроводжується більшим взаємним зв'язком молекул, а його утворення супроводжується виділенням незначної кількості енергії. Подібний комплекс полярних молекул може складатися не лише з двох, а містити й значно більше їх число.

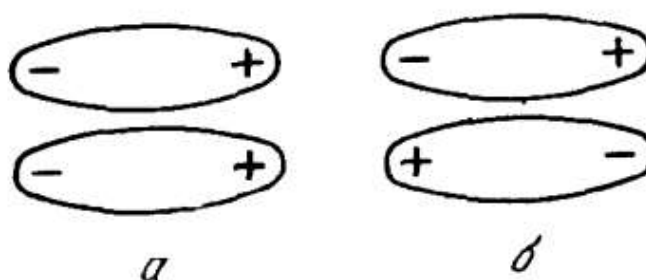


Рис.1. Взаємне положення полярних молекул в рідині:
а – нестійке (відштовхування); *б* – стійке (притягання).

Якщо взаємне притягання між молекулами відносно слабе, то утворенні комплекси розпадаються під дією теплового руху інших молекул. Якщо взаємне притягання досить сильне, то розпад комплексу може і не відбуватись. Підвищення температури призводить до збільшення теплового руху молекул та сприяє розпаду більшої частини комплексів. Явище утворення таких комплексів отримало назву – асоціація (об'єднання). До рідин, яким властива асоціація відносяться вода, зріджений амоніак, спирти, ацетон тощо. Ступінь асоціації буває різним. Сильно асоційовані рідини

помітно відрізняються від інших різними властивостями. Наприклад, асоціація викликає збільшення теплоти випаровування, зменшує леткість рідини та відповідно інші властивості.

За звичайних температур одної лише дипольної взаємодії недостатньо, щоб викликати високу ступінь асоціації, яка спостерігається між молекулами аміаку, води та інших сильно асоційованих рідин. Основною причиною такої асоціації слугує утворення між молекулами водневого зв'язку.

Асоціація, як наслідок утворення водневого зв'язку виникає в тих рідинах, які мають молекулу з атомом водню, який може утворювати такий зв'язок, та атом який може зв'язатись з цим воднем. Якщо такі умови не виконуються, то водневий зв'язок не виникає і асоціація не відбувається. Наприклад, вода та прості спирти є сильно асоційованими рідинами і в них спостерігається водневий зв'язок, бо молекули мають гідроксильну групу з воднем, який може утворювати такий зв'язок, а також є атом кисню, який легко зв'язується з відповідним атомом водню іншої молекули.

Сумарний ефект взаємного притягання молекул описують як внутрішній тиск рідини. Для нормальних (неасоційованих) рідин або слабо асоційованих, внутрішній тиск за нормальних умов становить 3000-6000 бар. У сильно асоційованих речовин цей показник сягає десятків тисяч бар. Високим внутрішнім тиском визначається багато властивостей рідин – значне поглинання тепла при випаровуванні, низький показник стиснення тощо.

Кількісно внутрішній тиск визначається за допомогою співвідношення:

$$K = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_V - p = T \frac{a}{\beta} - p \quad (1.1)$$

де a – термічний коефіцієнт розширення рідини; β – термодинамічний коефіцієнт стискання.

Для наближеної оцінки внутрішнього тиску його визначають за співвідношенням:

$$K = \frac{L_{BH}}{V} \quad (1.2)$$

Де L_{BH} – внутрішня теплота випаровування одного молю рідини за даної температури; V – мольний об'єм.

Густиною рідини називається її маса одиниці об'єму при заданій температурі. В системі SI густина (ρ) вказується в кг/м^3 . Безрозмірною величиною відносної густини являється (d), яка визначається як відношення густини даної речовини за певної температури до густини води за температури 4°C . Нам відомо, що середня відстань між молекулами в рідині значно менша ніж в газах, відповідно густина рідини в сотні, чи навіть в тисячі разів більша за густину газу, а мольний об'єм відповідно менший.

Таблиця 1. Приклад деяких рідин за температури 20°C .

Речовина	H_2O	C_6H_6	CCl_4	SnCl_4
d_4^{20}	0,998230	0,8790	1,5939	2,2262

З підвищенням температури густина всіх рідин, як правило, зменшується.

Д.І. Менделєєв знайшов рівняння для вираження залежності густини рідин від температури:

$$p_t = p_0(1 - kt) \quad (1.3)$$

де p_t – густина при $t^\circ\text{C}$; p_0 – густина при 0°C ; k – модуль розширення рідини.

Мольні об'єми деяких рідин за однакових умов досить різні, на відміну від газів, а можуть досить сильно відрізнятись (Таблиця 2.). Для станів, далеких від критичного, вони не сильно відрізняються від мольних об'ємів твердого стану.

Таблиця 2. Мольні об'єми V (мл) деяких рідин за температури 25°C .

Рідина	V	Рідина	V
H_2O	18	CCl_4	97
Br_2	51	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	105
Cs_2	61	TiCl_4	111

CHCl_3	81	$\text{n-C}_7\text{H}_{16}$	147
C_6H_6	89	$\text{n-C}_7\text{F}_{16}$	227

1.2. Типи міжмолекулярної взаємодії.

Основу міжмолекулярної взаємодії складають кулонівські сили взаємодії між електронами та ядрами одної молекули з іншою. Основою взаємодії між молекулами є відстань між ними (R), взаємна просторова орієнтація та фізичні характеристики дипольного моменту, поляризованість тощо. Якщо відстань (R) значно більше лінійного розміру молекули (I), то їх електронні оболонки не перекриваються. Сили міжмолекулярних взаємодій можна розділити на три типи – поляризаційні (індукційні), електростатичні та дисперсійні.[2]

При відносно малій відстані між молекулами ($R \sim I$) виділити окремий тип міжмолекулярної взаємодії досить складно. Окремо від вище названих типів міжмолекулярної взаємодії, вирізняють ще два типи, пов'язаних з перекриттям електронних оболонок. Такими типами є обмінна взаємодія та взаємодія з переносом електронного заряду. Не дивлячись на деяку умовність такого розподілу це дозволяє пояснити природу міжмолекулярної взаємодії та розрахувати енергію.

1.2.1. Поляризаційна взаємодія.

Поляризаційна взаємодія зумовлена деформацією електронної оболонки однієї молекули під впливом іншої, що завжди призводить до зниження енергії. Коли відстань між нейтральними молекулами досить велика головний внесок в енергію поляризації $V_{\text{пол}}$ дає взаємодія постійного диполю полярної молекули з індукційним диполем іншої. Саме тому таку взаємодію ще називають індукційною. Відповідно до формули Дебая:

$$E_{\text{пол}} = -(p_A^2 a_B + p_B^2 a_A) / R^6 \quad (1.4)$$

де a_A і a_B - середня поляризованість молекул А і В. Якщо поляризованість молекул анізотропна, то для $E_{\text{пол}}$ додаються додаткові члени, які залежать від орієнтації молекул.

Міжмолекулярну взаємодію, пов'язану з переносом електронного заряду з однієї молекули на іншу, близьке по фізичному змісту до поляризаційної взаємодії. Перенесення заряду відбувається при перекритті оболонки молекул, якщо їх спорідненість до електрону різна. Перенесення заряду можна розглядати як поляризацію, але енергія міжмолекулярної взаємодії, пов'язана з перенесенням заряду $|E_{\text{п.з.}}|$ значно менше $|E_{\text{пол.}}|$ і зі збільшенням значення R зменшується до нуля. Розділити внесок поляризації і перенесення заряду в енергію міжмолекулярної взаємодії досить складно, тому найчастіше визначають сумарну величину $E_{\text{пол}}$.

1.2.2. Електростатична взаємодія.

Енергія електростатичної взаємодії $E_{\text{ел-ст.}}$ являє собою енергію кулонівської взаємодії, розрахованої за умови, що розподіл густини зарядів відповідає ізольованим молекулам ($R = \infty$). Якщо взаємна просторова орієнтація двох молекул така, що область позитивного потенціалу однієї з них співпадає з областю в якій локалізовано негативний заряд іншої то $E_{\text{ел-ст.}} < 0$, то електростатична взаємодія призводить до їх взаємного притягання. Якщо при $R \gg l$ енергія $E_{\text{ел-ст.}}$ стає рівною сумі енергій взаємодій мультиполей, для полярних молекул головний вклад зазвичай дає диполь-дипольна взаємодія. Енергія $E_{\text{дип-дип}}$ може мати різний знак в залежності від орієнтації диполей. При орієнтації молекул А і В, які відповідають мінімуму енергії взаємодії

$$E_{\text{дип-дип}} = -2p_A p_B / R^3 \quad (1.5)$$

де p_A і p_B – дипольні моменти молекул А і В.

1.2.3. Дисперсійна взаємодія.

Дисперсійна міжмолекулярна взаємодія визначається кореляцією руху електронів молекул які взаємодіють між собою, в результаті чого відстань

між електронами цих молекул збільшується. Це призводить до зменшення енергії їх взаємодії, тобто до їх притягання. Дисперсійна взаємодія має універсальний характер: вона існує між будь-якими молекулами. Енергія дисперсійної взаємодії $E_{\text{дисп}}$ двох атомів, або сферично симетричних молекул при $R \gg I$ наближено описується формулою Лондона:

$$E_{\text{дисп}} = -3\alpha_A \alpha_B I_A I_B / 2(I_A + I_B) R^6 \quad (1.6)$$

де I_A і I_B – потенціали іонізації молекул А та В відповідно.

1.3. Тиск насиченої пари.

Процес випаровування супроводжується охолодженням, бо молекули потрапляючи в повітря, поступово втрачають переважну більшість своєї кінетичної енергії поступального руху, в свою чергу і рідина поступово охолоджується, бо втрачає свої найбільш «нагріті» молекули. Тому для підтримання початкової температури в такій системі надають додаткову енергію ззовні. В природних умовах втрата енергії при випаровуванні компенсується завдяки поступовому надходженні теплоти з навколишнього середовища. Якщо такий процес відбувається у відкритому просторі, то це спричинить повне випаровування рідини.

Якщо рідина знаходиться в закритому середовищі, то молекулам, які випаровуються ніяк покинути закритий простір, тому вони поступово накопичуються в газовому просторі. Для прикладу ще розглянемо варіант, коли випаровування відбувається в вакуумі. Молекули пару в такому середовищі рухаються в пароподібному шарі, вдаряючись об стінки посудини або в поверхню рідини. В останньому випадку, стикаючись з поверхнею рідини, - відбувається оборотний процес випаровуванню – конденсація пару в рідину. Кількість молекул, які зможе поглинути рідина за даний проміжок часу, буде збільшуватись в залежності від збільшення кількості молекул в одиниці об'єму пари. В початковому періоді випаровування, коли концентрація пару мала, процес конденсації відбувається дещо слабо. Але при збільшенні кількості пару, кількість

молекул, що конденсується на порядок збільшується. Як результат, швидкість процесу конденсації поступово збільшується і, нарешті, стає відповідним швидкості випаровування. Після чого обидва ці процеси протікають з однаковою швидкістю і встановлюється стан рівноваги.

Пара, яка знаходиться в рівновазі з рідиною, називається насиченою парою, а рідину відносно до такої пари, іноді називають насиченою рідиною. Стану рівноваги відповідає певна концентрація пару за даної температури. Тиск пару, який знаходиться в рівновазі з рідиною, називають тиском насиченої пари.

Важливо зауважити, що дана величина не залежить від кількості взятої рідини, від кількості пару чи наявності повітря чи іншого газу, інертного по відношенню до нашого пару. Хоч ми й розглядали приклади випаровування, за відсутності повітря чи будь-якого інертного газу, то наявність цих газів майже б не вплинула на наші дані. В такому випадку при рівновазі парціальний тиск пару рідини буде рівним тиску насиченого пару за даної температури.

На тиск насиченої пари, окрім температури, також впливає форма поверхні рідини, та наявність в ній електричного заряду. Для нашого подальшого прикладу будемо вважати, що поверхня рідини є плоскою та не має заряду по відношенню до оточуючого середовища.

Для даних умов тиск насиченої пари даної речовини при сталій температурі являється величиною постійною і характерною для неї.[1]

Тиск насиченої пари може вимірюватися в будь-яких одиницях тиску (Па, бар., мм. рт. ст., тощо).

Якщо пара не дотикається до рідини, але має тиск, відповідний тиску, який вона повинна мати в стані рівноваги з рідиною, то такий тиск також являється насиченим. При збільшенні температури кінетична енергія молекул зростає, тому більша частина молекул матиме достатньо енергії для переходу в пару; до того ж, як наслідок при цьому відбувається розширення рідини, взаємне притягання молекул буде послаблене, а теплота

випаровування зменшиться. Так як обидва ці фактори діють в одному напрямку, то число молекул, які випаровуються за одну секунду, при збільшенні температури повинно зрости і, відповідно, рівновага пари з рідиною буде досягнута тільки за більш високих температур. Таким чином з підвищенням температури тиск насиченої пари повинен збільшуватись. Досліди в цьому напрямку доводять даний висновок.

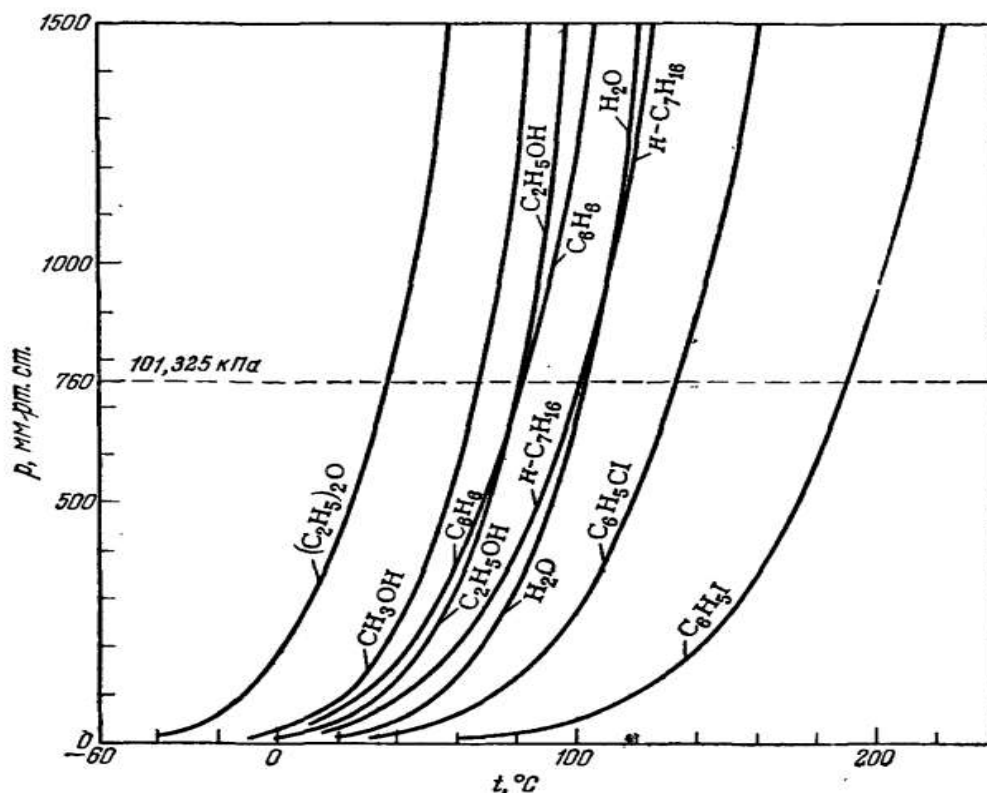


Рис. 2. Залежність тиску насиченої пари деяких рідин від температури.

На рис. 2 зображені криві, які показують залежність тиску насиченої пари від температури деяких речовин в рідкому стані. При однаковому загальному характері кривих різних речовин, найбільш схожими одна на одну криві, які належать до одного класу речовин, наприклад по характеру кривих вуглеводні подібні між собою.

Перехід речовини з рідкого стану в пароподібний прийнято називати пароутворенням. Розрізняють дві форми даного процесу: випаровування, коли пароутворення відбувається з вільної поверхні рідини, та кипіння, коли пароутворення відбувається утворенням пухирців пару у товщі рідини та їхньому вивільненню назовні. В той час, як випаровування відбувається за

будь-яких температур, то кипіння відбувається лише за температури, при якій тиск насиченої пари досягає значень зовнішнього тиску.

Нормальною температурою кипіння, або точкою кипіння, називається температура кипіння за нормального атмосферного тиску, тобто температура, за якої тиск насиченої пари відповідає 760 мм. рт. ст., або 101, 325 кПа.

1.3.1. Теплота випаровування рідин.

Кількість теплоти, яку поглинає речовина при ізотермічному випаровуванні рідини, рівноважній зі своєю парою, називають теплотою випаровування. В залежності від кількості речовини, розрізняють мольну теплоту випаровування, тобто теплоту випаровування одного моля речовини, та питому теплоту випаровування, яку відносять 1 г., або кг. речовини. Краще користуватись мольною теплотою випаровування, бо для неї основні закономірності легше знаходяться.

Теплота випаровування, точніше загальна теплота випаровування рідини, - складається з двох складових:

1. Енергії, яка необхідна на подолання сил міжмолекулярного притягання в рідині (включно з асоціацією) – називається внутрішньою теплотою випаровування;
2. Енергії, яка необхідна на подолання зовнішнього тиску при виділенні пари – називається енергією зовнішньої теплоти випаровування і дорівнює $p\Delta v$.

Зовнішнє тепло завжди менше внутрішнього.

З огляду на процес випаровування помітно, що молекулам рідини, які мають більшу теплоту випаровування, потрібно подолати більший енергетичний бар'єр при випаровуванні. Внаслідок чого процес випаровування таких рідин погіршується, відповідно, вони повинні мати менший тиск насиченої пари та більш високу точку кипіння. Однак, на процес випаровування також впливають й інші фактори.

Зіставлення теплоти випаровування різних рідин, якщо проводити його для відповідних температур, призводить до утворення найпростіших співвідношень. Досить простим за формою, та набуло широкого застосування правило Трутона:

- Мольна теплота випаровування при температурах кипіння за нормального атмосферного тиску $L_{\text{кип}}$ деяких рідин прямо пропорційна їх температурі кипіння $T_{\text{кип}}$ в градусах абсолютної шкали[1]:

$$L_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} T_{\text{кип}} \text{ або } \frac{L_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} = K_{\text{кип}} \quad (1.7.)$$

Коефіцієнт пропорційності $K_{\text{кип}}$, називається коефіцієнтом Трутона, для більшості нормальних рідин він дорівнює 20-22.

Таблиця 3. Приклад теплоти випаровування $L_{\text{кип}}$ (кал/моль) та нормальної температури кипіння $T_{\text{кип}}$ (К) деяких рідин.

Речовина	$L_{\text{кип}}$	$T_{\text{кип}}$	$K_{\text{кип}} = \frac{L_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}}$	$\frac{L_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}}$
He	20	4,3	4,7	11,4
H ₂	218	20	10,9	14,7
N ₂	1336	77	17,4	17,4
O ₂	1629	90	18,1	17,7
(C ₂ H ₅) ₂ O	6580	308	21,4	20,1
(CH ₃) ₂ CO	7058	329	21,5	20,3
HNO ₃	7250	359	20,2	20,4
PCl ₃	7280	348	20,9	20,4
цис-C ₆ H ₁₂	7340	354	20,7	20,4
C ₆ H ₆	7379	353	20,9	20,3
AsCl ₃	7500	404	18,6	20,7
C ₆ H ₅ Br	9 030	429	21	20,8
C ₁₀ H ₈	9 570	491	19,5	21,1
Hg	14 200	630	22,5	21,6
Сильно асоційовані рідини				
NH ₃	5 460	240	22,8	16,6
C ₂ H ₅ OH	9 580	352	27,2	20,4
H ₂ O	9716	373	26,0	20,5

Більш точні дослідження показали, що для нормальних рідин цей показник не є досить постійним і залежить від точки кипіння рідини (табл. 3). Ця залежність для більш широкого діапазону температур передається рівнянням В.А. Кистяковського:

$$\frac{L_{\text{кип}}}{RT_{\text{кип}}} = \ln 82,07T_{\text{кип}} \quad (1.8)$$

де L та RT повинні бути виражені в однакових одиницях.

Для асоційованих рідин $K_{\text{кип}}$ має завжди більше значення, ніж для звичайних речовин, скоріш за все це пов'язано з тим, що на розклад утворених молекулярних комплексів потребується більше енергії.

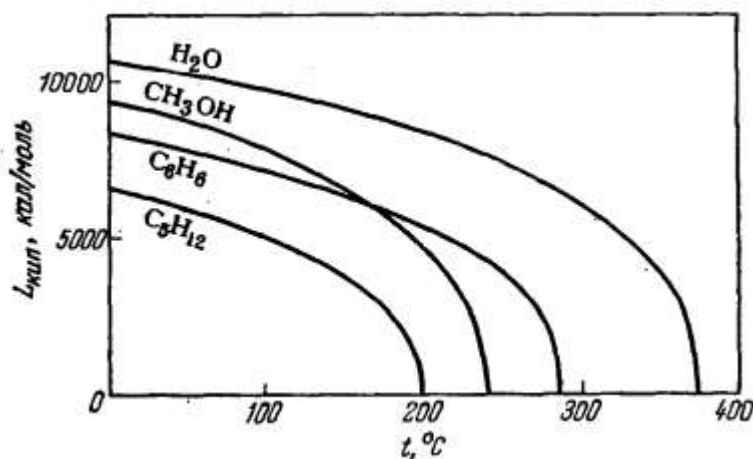


Рис. 3. Залежність теплоти випаровування деяких речовин від температури.

Теплота випаровування даної рідини залежить від температури. При підвищенні температури теплота випаровування зменшується, бо різниця в станах рідини і рівноважної з нею пари, під час наближення до критичної точки зменшується. Загальний характер залежності, можна спостерігати на рис. 3. В областях низького парового тиску зменшення теплоти випаровування з температурою відбувається відносно повільно;

1.3.2. Методи вимірювання тиску насиченої пари.

На сьогоднішній день існує безліч методів вимірювання тиску насиченої пари, а точніше:

1. Метод ізотопного обміну.
2. Статичний метод.
3. Метод точок кипіння.
4. Метод переносу пари потоком інертного газу.
5. Метод Ленгмюра.
6. Метод ефузії Кнудсена.

Детальніше хотілось би зупинитись на статичному методі визначення тиску насиченої пари. Статичний метод прийнято поділяти на прямий і непрямий, нас цікавить саме прямий метод, адже для нашої дипломної роботи знадобиться саме він.

Для визначення тиску насиченої пари прямим методом використовують манометри різного типу, пропоную розглянути деякі з них.

Ртутні манометри. За винятком манометра Мак-Леода, ці манометри використовуються для визначення високих тисків – від 1 мм рт. ст. до 1 атм.

Ртутні манометри являють собою U- подібну трубку, яку заповнюють ртуттю. При вимірюванні необхідних даних, одне коліно трубки з'єднують з посудиною з насиченою парою, а інше залишають відкритою. Іноді закрите коліно манометра саме по собі виконує функцію посудини де встановлюється рівновага тиску пари. Вимір також може виконуватися за допомогою додаткового ртутного манометра. Останнім визначають тиск газу, який підтримує ртуть в основному манометрі на однаковому рівні в обох колінах.

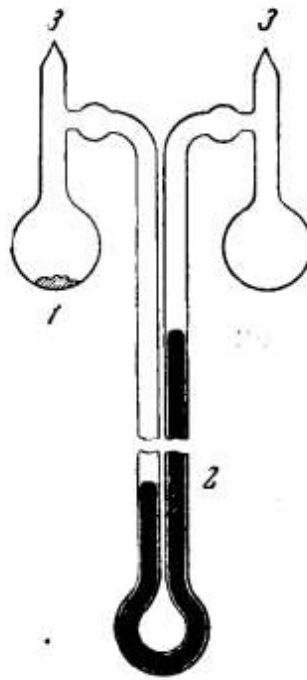


Рис. 3. Схема тензиметру для виміру тиску пари за допомогою ртутного манометру.

1 – ємність з речовиною; 2 – манометр; 3 – місця з'єднання від вакуумної системи.

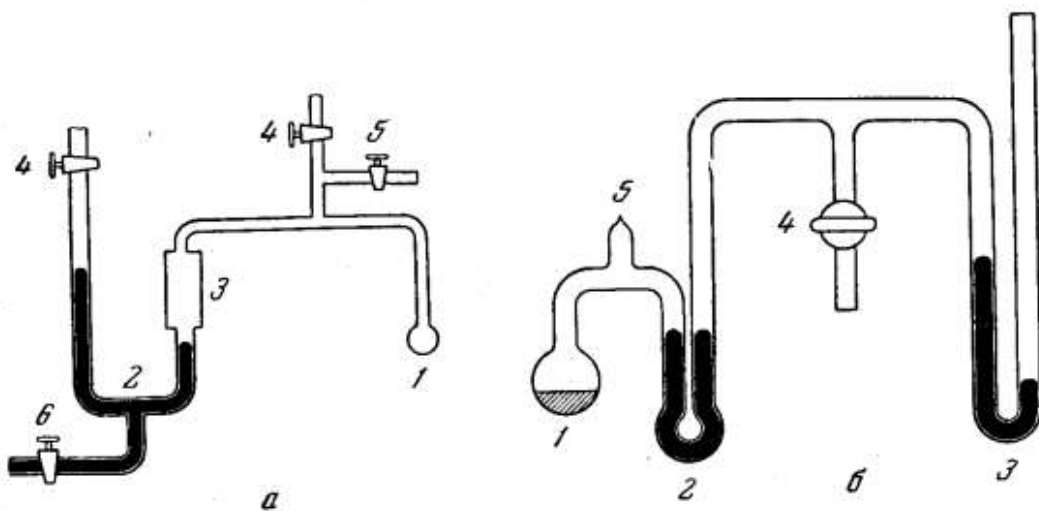


Рис. 4. Прилади для виміру тиску насиченої пари за допомогою ртутних манометрів.

а. Схема приладу для виміру прямим методом: 1 – ємність з речовиною; 2 – манометр; 3 – буферний балон; 4 – крани вакуумної системи; 5 – кран для

резервуара з інертним газом; б – кран до резервуару з ртуттю. б. *Схема приладу для виміру компенсаційним методом: 1 – ємність з речовиною; 2 – індикаторний манометр; 3 – вимірювальний манометр; 4 – кран вакуумної системи і балону з інертним газом; 5 – місце з'єднання з вакуумною системою;*

Приклади приладів для виміру тиску пари за допомогою ртутних манометрів можна спостерігати на рис. 3 та 4. Виміри за допомогою ртутного манометра відбуваються за рахунок знаходження різниці у рівнях ртуті в закритому й відкритому колінах за допомогою катетометра. Точність виміру неозброєним оком складає 0,1 мм, а за допомогою катетометра 0,01 мм.

Для збільшення чутливості ртутних U-подібних манометрів вдаються до різних додаткових методів. Їх сутність краще змалювати на прикладах диференційного манометра Релея (Рис. 5.) та важільного манометру Шрейдера та Райдера (Рис. 6.).[3]

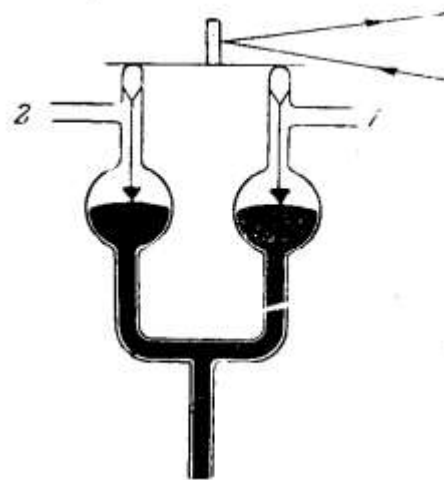


Рис. 5. Схема диференційного манометра Релея.

1 – напрям до прибору з досліджуваною речовиною; 2 – напрям до вакуумної системи.

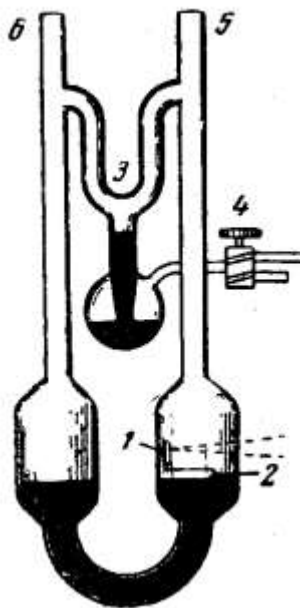


Рис. 6. Схема важільного манометра Шрейдера та Райдера.

1 – дзеркальце; 2 – поплавок; 3 – ртутний затвор; 4 – кран для з'єднання ртутного затвору з вакуумною чи атмосферною системою; 5 – напрям до приладу з досліджуваною речовиною чи резервуару з інертним газом; 6 – напрям до вакуумної системи.

Перший манометр для заміру тиску до 10^{-3} мм рт. ст. (Рис. 6.). Він являє собою U- подібну трубку з розширеннями у вигляді кульок у верхній частині. Один кінчик трубки повинен бути з'єднаний з вакуумною системою, а інший – з простором в якому вимірюється тиск. Над ртуттю закріплені скляні вказівники. При горизонтальному положенні приладу вони впираються в її поверхню. Нижня частина трубки з'єднується з грушою (ртутним резервуаром). Змінюючи положення груші, можна довести положення ртуті таким чином, що воно буде дотикатися до кінчиків вказівників. Якщо в системі правого коліна тиск вище, ніж в лівому, то за допомогою нахилу нашого приладу, вказівники знову можна вирівняти так, щоб вони знову дотикалися до ртуті. При цьому нахил манометра визначається за допомогою світлового проміння від дзеркальця, яке закріплено на манометрі.

Манометр Шрейдера та Райдера (Рис. 6.) має в правому коліні поплавков, поєднаний з важелем та дзеркальцем. При зміні в цьому коліні рівня ртуті, змінюється й положення дзеркальця, промінь якого відбивається на шкалу. Розділення двох колін манометра відбувається за допомогою ртутного затвору. Цей манометр також має чутливість в 10^{-3} мм рт. ст.[3]

Для вимірювання досить низьких тисків використовують ртутний манометр Мак-Леода. За допомогою цього манометра можна вимірювати тиски до $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Але цей манометр можна використовувати лише для низьких температур, для речовин які не конденсуються при тиску в декілька міліметрів ртутного стовпчика. Його мало де можна застосувати при визначенні тиску насиченої пари речовин за нормальних умов. Зазвичай цим манометром визначають залишковий тиск у вакуумній системі. З його допомогою також проводять градуювання приладів іншого типу.

Приклад манометра Мак-Леода можна побачити на Рис. 7. Газ, який заповнює установку, також заповнює і резервуар 1. Потім ртуть повітрям підіймається вгору і зтискає газ, який знаходиться в резервуарі, заганняючи його в капіляр 2. Ртуть піднімається доти, доки її рівень в капілярі 4 не почне співпадати з верхнім краєм капіляру 2. При цьому положення ртуті в капілярі 2 залежить від тиску газу в системі. Тиск визначається за допомогою закону Бойля – Маріота за формулою:

$$p(V_1 + V_3) = hV_2, \quad (1.9)$$

де p - шуканий тиск; h - різниця рівнів ртуті в капілярах 2 та 4; V_1 - об'єм резервуару 1; V_2 - об'єм капіляру 2; $V_3 = Sh$ - об'єм газу після стискання (S – перетин капіляру 2).[3]

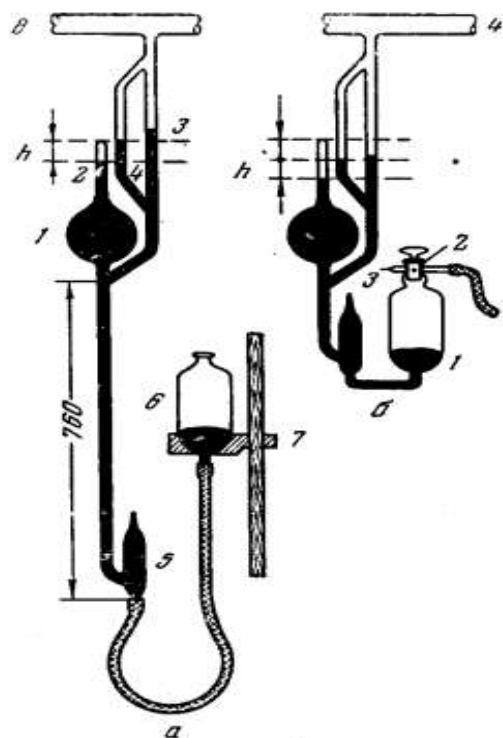


Рис. 7. Манометри Мак-Леода.

а. Схема манометру з ртутним резервуаром на резиновій трубці: 1 – балони; 2 – капіляр балону; 3 – відвідна трубка; 4 – бічний капіляр; 5 – пастка; 6 – ртутний резервуар; 7 – підставка для тримання резервуару; 8 – напрям до установки з досліджуваною речовиною. *б.* Схема зменшеного манометру: 1 – нижній ртутний резервуар; 2 – вакуумний кран з малим отвором; 3 – капіляр для з'єднання з атмосферою; 4 – напрямок до досліджуваної речовини.

Для підвищення чутливості манометра Мак-Леода, Пфаунд скомбінував його з манометром Пірані. В верхній кінець вимірювального капіляру впаюється тонкий вольфрамовий дріт, який з'єднують з джерелом струму та гальванометром. Спочатку манометр працює як звичайний, але згодом вмикають струм та заміряють опір дроту, який пропорційний тиску в капілярі.

За допомогою ртутних манометрів можна виміряти тиск насиченої пари тільки тих речовин, які не конденсуються в умовах протікання експерименту. Крім того, дані манометри не можуть використовуватись для

виміру тиску тих речовин, які можуть вступати в реакцію з ртуттю. Але ртуть можна ізолювати інертною рідиною від агресивного середовища.

1.4. Висновки до Розділу 1.

Основною метою даного розділу був літературний огляд деяких основних тем, які є ґрунтовними для подальшого орієнтування в темі. В даному розділі було розглянуто такі поняття:

- Що таке рідина, які рухи відбуваються в ній, полярність, внутрішній тиск.
- Було розглянуто, які бувають види міжмолекулярні взаємодії в рідині, як той чи інший тип впливає на властивості рідини.
- Дослідили, як відбувається встановлення рівноваги тиску насиченою пари в різних речовинах.
- Дізналися, що не тільки міжмолекулярна взаємодія впливає на процес випаровування, а й те, якою є поверхня рідини, в майбутньому нам це допоможе зрозуміти, як саме ПАР вплинуть на даний процес.
- Розглянули, як за допомогою манометрів можна визначити тиск насиченої пари.

РОЗДІЛ 2. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ (ПАР). ВПЛИВ ПАР НА ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ ВУГЛЕВОДНІВ.

2.1. Поверхнево-активні речовини та їх властивості.

В цілому, будь-яка речовина, яка знижує поверхневий натяг може вважатися поверхнево-активною, але термін ПАР відображає речовини з певними властивостями, будовою та здатністю до адсорбції.

ПАР поділяють на два класи, які різняться за характером адсорбції та механізмом стабілізації дисперсних систем.

До першого класу відносять низькомолекулярні сполуки дифільного характеру, тобто сполуки, які мають гідروفільну голову (наприклад –ОН, -СООН, -SO₃H, -OSO₃H, -COOMe, -NH₂) та гідрофобний хвіст (як правило містить аліфатичний ланцюг, який може містити ароматичну групу). За призначенням ПАР даного типу поділяють на змочувачі, емульгатори, піноутворювачі, миючі агенти тощо. За хімічними властивостями їх прийнято поділяти на:

1. Аніоноактивні (наприклад, солі карбонових кислот, алкілсульфати);
2. Катіоноактивні (наприклад, четвертинні амонієві основи, солі амінів);
3. Неіоногенні (спирти, ефіри тощо).

До другого класу відносять високомолекулярні сполуки, в яких чергуються гідрофобні та гідروفільні групи, які рівномірно розподіляються по всій площині полімерного ланцюга. Вони кардинально відрізняються від високомолекулярних ПАР, які складаються з 2-3 відрізків, кожен з яких складається з блоків гідروفільних чи гідрофобних мономерів. В якості прикладу можна назвати плуронік, який складається з гідрофобного ланцюга оксипропілену та гідروفільного ланцюга оксиетилену. За механізмом адсорбції та емульгуючими властивостям, такі сполуки слід віднести до ПАР першого класу.[4]

Прикладом високомолекулярних ПАР можна назвати полівінілові спирти, казеїн, поліакриламід тощо.

2.1.1.Класифікація властивостей речовин.

Фізичні та хімічні властивості органічних сполук залежать від маси молекул, положення атомів, взаємодії молекул одна з одною та атомів в молекулі.

Зазвичай властивості поділяють на три типи:

1. Властивості, які залежать від кількості молекул, - колігативні. Для молей ці властивості постійні. До них відносять: об'єм моля газу, осмотичний тиск, тиск ідеальних газів, підвищення температури кипіння та зниження температури застигання.
2. Властивості, які можна виразити як суму величин окремих атомів чи їх груп, що входять до складу молекули, - адитивні. Як приклад: молекулярна рефракція, парохор, теплота згорання тощо.
3. Властивості, які зумовлені наявністю певних атомів чи їх груп та певним положенням в просторі, - конститутивні. Характерно, що вони спостерігаються тільки при певному з'єднанні атомів між собою. Прикладом слугує: дипольний момент, але тільки у випадку, коли в молекулі лише один диполь. Іншим прикладом є забарвлення сполуки завдяки наявності хромофорних груп.

Колігативні властивості речовин являються функцією кінетичної енергії RT , а адитивні властивості – функцією маси молекули та молекулярних сил.

Щоб зрозуміти зв'язок фізичних властивостей речовин з їх будовою, перш за все необхідно знати природу міжмолекулярної взаємодії. До сьогодні навіть не існує загальної теорії міжмолекулярних сил. Сутність сучасних теорій зводиться до трьох найбільш ймовірних причин, які зумовлюють міжмолекулярну взаємодію неіоногенних сполук (сили Ван-дер-Вальса) – взаємодія постійних диполей (орінтаційні сили Кеєзона); взаємодія наведених диполей (індукційні сили Дебая); взаємодія миттєвих диполей, утворених завдяки певному положенню електронів в молекулі (дисперсні сили Лондона).

Орінтаційні та індукційні сили часто не поділяють, тому їх суму називають полярними силами. Під дисперсійними силами часто розуміють універсальні сили, зумовлені флуктуацією електронної густини і в чистому вигляді проявляються в неполярних молекул, незалежно від того, якою

формулою описується взаємодія. Під полярними силами часто розуміють сили, які зумовлені наявністю дипольного моменту в молекулах, які не залежать від агрегатного стану речовини та формули, яка описує її взаємодію.

До цих трьох типів сил можна додати також сили слабких хімічних взаємодій по типу водневих зв'язків чи слабких комплексних взаємодій. Іноді водневі зв'язки не виділяють з орієнтаційних сил, підкреслюючи це тим, що вони мають однакову природу. Мелвін-Хьюз відносить їх до сил міжмолекулярної взаємодії між іонами, хоча їх також можна віднести до внутрішньомолекулярних зв'язків.

Іноді дослідники не розділяють міжмолекулярні Ван-дер-Вальсові сили на їх складові, а використовують напівемпіричні прийоми, які дають суму сил.

Теплота та робота випаровування за незначного тиску насиченої пари, являються експериментальними характеристиками міжмолекулярної взаємодії – це та енергія, яка необхідна, щоб перенести молекули з потенціальної ями в рідині на нескінченно віддалені відстані одна від одної, на якій міжмолекулярною взаємодією можна знехтувати. З міжмолекулярною взаємодією досить добре корелюється діелектрична провідність та її функції.

Властивості краще всього класифікувати на колігативні, конститутивні та адитивні, вони мають прагматичну та пізнавальну цінність, так як дають можливість розраховувати властивості речовин чи екстраполювати властивості одних сполук на інші. Складні властивості, які являються функцією деяких простих, не завжди можна віднести до того чи іншого вигляду. В такому випадку краще виділити фактори, які описують дану властивість та проаналізувати кожен з них окремо.

Крім цього, властивості речовин бувають двомірними – поверхневими, тримірними – об'ємними чи чотиримірними – об'ємними за часом.

2.1.2. Колігативні властивості ПАР.

Цей вид властивості являється найбільш зручним для розрахунку, бо є загальним для всіх речовин. Але колігативність спостерігається не за всіх умов, наприклад, за високих концентрацій спостерігаються фактори, які ускладнюють їх роль. Класичним прикладом колігативних властивостей є тиск P та мольний об'єм газу V . За низьких концентрацій добре виконується рівність:

$$PV = RT \quad (2.1)$$

Але за високих концентрацій доводиться вводити поправки на міжмолекулярну взаємодію та власний об'єм молекул, тому колігативність порушується:

$$\left(P + \frac{a}{V^n}\right)(V - b) = RT \quad (2.2)$$

Осмотичний тиск P_{oc} розчиненої речовини описується таким же рівнянням, як і тиск ідеального газу:

$$P_{oc}V'_m = RT \text{ або } P_{oc} = cRT \quad (2.3)$$

де V'_m - об'єм розчину, в якому міститься один моль розчиненої рідини, $V'_m = \frac{1}{c}$.

Подібність рівняння стану та осмотичного тиску вказує на те, що осмотичний тиск є функцією кінетичної енергії молекул розчиненої речовини та не залежить від сольватації та інших явищ, аналогічних тому, як тиск пари рідини над розчином, описаних законом Рауля (P_i):

$$P_i = P_i^0 N_i^p \quad (2.4)$$

де P_i^0 – тиск пари i -тої речовини; N_i^p – мольна частка i -го компоненту в розчині.

Аналогічно з рівнянням стану ідеального газу для поверхневого тиску π , створеного молекулами ПАР на поверхні рідини, отримаємо рівняння:

$$\pi S = RT \text{ або } \pi = RT \Gamma \quad (2.5)$$

де S – поверхня; Γ – адсорбція. Рівняння виведено Ленгмюром з рівняння Гіббса.

Це рівняння підтверджено наступними даними. На Рис. 8 наведена залежність σ від Γ за низьких концентрацій різних ПАР на поверхні поділу фаз, тобто на початковій ділянці ізотерми поверхневого натягу. Така залежність побудована для більшої частини ПАР різних класів. В більшості випадків отримується однаковий результат. Значення Γ розраховуються за ізотермою поверхневого натягу за допомогою рівняння Гіббса.[4]

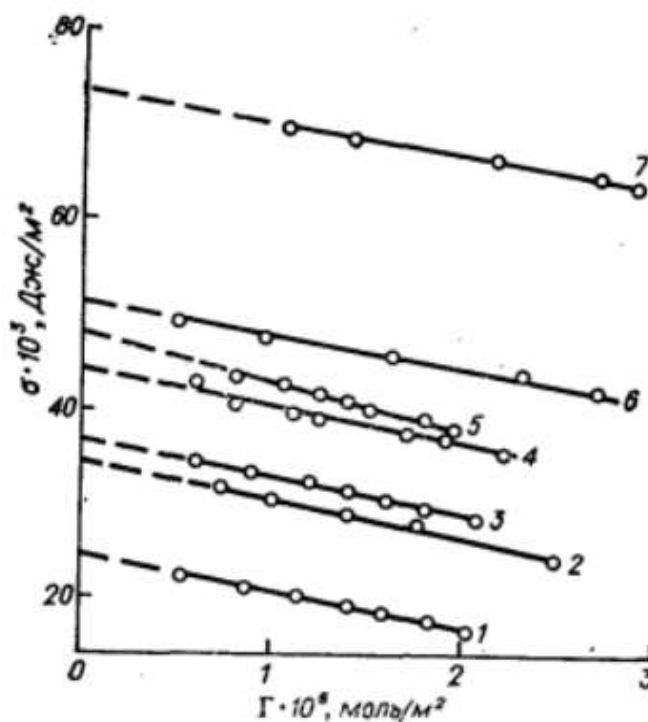


Рис. 8. Залежність $\Gamma - \sigma$ розчинних ПАР при 20 °С:

1-гексанол в системі вода-нітробензол; 2-капронова кислота в системі вода-бензол; 3-цетилтриметиламінний бромід в системі вода-толуол; 4-гексанол в системі вода-чотирихлористий вуглець; 5-тетрадецилсульфат натрію в системі вода-гептан (50 °С); 6-диундецилдиметиламінний бромід в системі вода-октан; 7-гексанол а системі вода-повітря.

Показані на Рис. 8 залежності виводяться лінійним рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 - b\Gamma \quad (2.6)$$

В цьому рівнянні $b = d\sigma/d\Gamma$. В таблиці 4 наведено значення b для різних ПАР.

Таблиця 4. Коефіцієнти рівняння $\sigma = \sigma_0 - b\Gamma$ розраховані за експериментальними даними для різних класів розчинних ПАР.

T, °C	ПАР	Система	$\sigma_0 \cdot 10^3$, Дж/м ²	b, кДж/моль
20	Карбонові кислоти:			
	оцтова	H ₂ O-C ₆ H ₆	35	4
	масляна	H ₂ O-C ₆ H ₁₄	50,5	4
	валеріанова	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	50,5	4,3
	стеаринова	H ₂ O-C ₆ H ₁₂	50,5	4,7
20	Спирти:			
	етанол	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	51,2	3,7
	бутанол	H ₂ O-C ₆ H ₅ NO ₂	24,1	3,2
		H ₂ O-повітря	72,5	4
		H ₂ O-CCl ₄	45,9	4,2
25	октанол	H ₂ O-C ₈ H ₁₈	51,3	3,6
	деканол	H ₂ O-C ₈ H ₁₈	52,4	4,55
	додеканол	H ₂ O-C ₈ H ₁₈	51	3,72
	тетрадеканол	H ₂ O-C ₈ H ₁₈	51,7	4
	додеканол	H ₂ O-C ₈ H ₁₈	51,4	3,5
	гексадеканол	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	51,8	3,5
20	Na-солі карбонових кислот:			
	капрінати	H ₂ O-парафінова олія	44	3,2
	міристати	H ₂ O-парафінова олія	44	2,7
	стеарати	H ₂ O-парафінова олія	45,6	3,5
50	Na-солі алкіл сірчаної кислоти:			
	октилсульфат	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	52	6,5
	лаурилсульфат	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	49,3	5,3
	міристилсульфат	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	48,2	5,4
	стеарилсульфат	H ₂ O-C ₇ H ₁₆	50,7	5,9
20	Четвертинна амонієва основа:			
	(C ₁₁ H ₂₃) ₂ N (CH ₃) ₂ Br	H ₂ O-C ₈ H ₁₈	51,5	3,7
	(C ₁₆ H ₃₃)N (CH ₃) ₃ Br	H ₂ O-C ₇ H ₈	50,5	4,1

З даної таблиці помітно, що за однакової температури в системі рідина-рідина, так і в системі рідина-газ для всіх членів гомологічного ряду для розчинних ПАР значення b лежать в межах 3-4,5 кДж/моль, не дивлячись на різницю в довжині аліфатичного ланцюга, полярної групи та значень адсорбції молекули. Цей ефект зазначає про те, що всі розчинні ПАР, які знаходяться на поверхні поділу фаз, однаково знижують поверхневий натяг за даної температури. Різниця в поверхневій активності гомологічного ряду ПАР, зумовлена різною адсорбцією гомологів в залежності від довжини аліфатичного ланцюга та природи полярної групи. Таким чином молекули ПАР адсорбуються по різному, але коли вони адсорбуються то однаково знижують поверхневий натяг. Відповідно до даних таблиці рівняння стану можна записати так:

$$\pi S = \frac{3}{2} RT \quad (2.7)$$

Коефіцієнт $\frac{3}{2}$ вказує на три ступеня свободи молекули на поверхні у випадку використання розчинних ПАР, тобто вказує на взаємний обмін молекул поверхні та об'єму.

Розглядаючи тримірний та двомірний стан речовини, помітно, що колігативні властивості речовин описуються подібними рівняннями.

2.1.3.Конститутивні властивості ПАР.

Характерною особливістю будови молекули ПАР є полярна голова та неполярний хвіст, що зумовлює таку властивість, як дипольний момент молекули, який у випадку аліфатичних молекул є суто конститутивною особливістю. З наведених нижче даних можна помітити, що дипольний момент молекул ПАР майже не змінюється в гомологічному ряду та залежить лише від полярної групи.

Приклади дипольного моменту в первинних амінах та меркаптанах, отриманих в бензолі (Таблиця 5):

Таблиця 5. Приклад дипольних моментів.

Аліфатичний радикал	Амін	Меркаптан
Метил	1,46	1,26
Етил	1,4	1,38-1,48
Пропіл	1,26-1,35	1,33-1,51
Бутил	1,32-1,45	1,32-1,53
Аміл	1,55	1,5
Гексил	1,38-1,59	-
Гептил	1,6	1,55
Октил	1,41	-

У випадку наявності декількох полярних груп в молекулі, які мають диполі, сумарний момент адитивний, але їх варто складати векторно, бо дипольний момент – векторна величина.

Зв'язок С-Н хоч і має дипольний момент ледь більший нуля, але в аліфатичних сполуках та їх похідних взаємно компенсується, даючи нуль. При знаходженні декількох полярних груп в одного атома вуглеводню – адитивність порушується. Завдяки взаємному впливу. При знаходженні полярних груп у різних атомів вуглеводнів, слід враховувати вільний оберт та гальмування. При гальмівному русі дипольні моменти складаються векторно; при вільному обертанні, як у дихлоретана, адитивність не звичайна. Тому слід враховувати син- та анти-форми.[4]

2.1.4.Адитивні властивості ПАР.

До адитивних властивостей відносяться геометричні властивості молекул, зумовлені молекулярними силами. Адитивність важлива для поверхнево-активних речовин, які при адсорбції на поверхні взаємодіють окремими групами з різними фазами. Будова молекул Пар дослідження їх властивостей: вони мають декілька адитивних властивостей, які легко піддаються розрахунку, при цьому необхідно знатися у взаємодії різних груп з різними фазами і поверхнями.

В даний час досить добре розроблені методи розрахунку та визначення геометричних параметрів молекул. Моделі Стюарта-Бриггеба

дають можливість уявити геометричну особливість молекул. Але також необхідно знати такі властивості, як об'єм чи поверхня, яку займають молекули, які залежать не тільки від власного об'єму молекули, але й від молекулярно-кінетичного руху.

Мольний об'єм газу – властивість колігативна, а мольний об'єм рідини – адитивна та визначається, як : $V_m = M/\rho$; V_m дорівнює похідній об'єму, яка припадає на окрему молекулу, число молекул. Існує два методи порівняння мольних об'ємів: за довільно обраної температури та при певній температурі, наприклад температурі кипіння, критичній температурі тощо.

Для поверхнево-активних речовин більш важливим є перший метод, бо його використовують у відносно вузьких температурних інтервалах. Зокрема. Користуючись таким методом порівняння адитивності проявляються краще. Так, для парафінових вуглеводнів при 20 °С V_m визначають за формулою[5]:

$$V_m = 32,05 + 16,27n_c \quad (2.8)$$

де n_c – число атомів вуглеводню в аліфатичному ланцюзі.

Для складних ефірів:

$$V_m = 32,55 + 16,27n_c \quad (2.9)$$

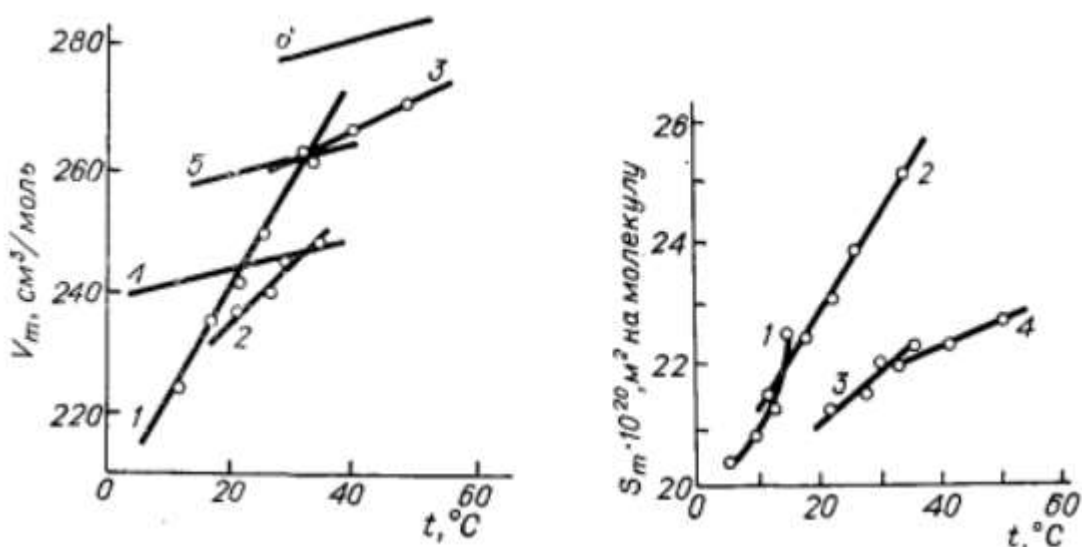


Рис. 9. 1) Залежність від температури мольного об'єму молекул кислоти на поверхні поділу фаз (1-3) та в об'ємі (4-6).

1 – міристинова кислота; 2 – пентадеканова кислота; 3 – пальмітинова кислота; 4 – тридекан; 5 – тетрадекан; 6 – пентадекан.

2) Залежність S_m від температури кислот.

1 – тридеканова кислота; 2 – міристанова кислота; 3 – пентадеканова кислота; 4 – пальмітинова кислота.

На рисунку 9 зображено залежність V_m від температури.

Ленгмюр довів, що моношар ПАР піджимається до поверхні води до певного значення, близького січному перерізу молекули. Площа, яку займає молекула в моношарі, називається посадковим майданчиком молекули (S_m). Дослідженнями доведено, що за нормальних температур посадковий майданчик лінійного вуглеводневого ланцюга дорівнює приблизно $21 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, олеїнового ланцюга близько $25 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, а ароматичного кільця – близько $32 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. При знаходженні бічного перерізу, наприклад аліфатичного ланцюга, користуючись моделлю Стюарта-Бриглеба, розміри яких отримані з властивостей, екстрапольованих до абсолютного нуля, можна отримати значення $16 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

З підвищенням температури посадковий майданчик збільшується. За цими даними розраховують залежність від температури мольного об'єму молекул кислот на поверхні поділу фаз та в об'ємі. З даних рис. 9 помітно, що хоч залежність мольного об'єму внутрішня і поверхнева фаза від температури виражається рівняннями прямих. Чим вище температура, тим більший тиск насиченої пари та інтенсивність обміну молекул газової та рідкої фаз. Чим більше молекул взаємодіє в моношарі, тим більша кількість атомів вуглеводню в аліфатичному ланцюгу. Криволінійний характер залежності тридекаптанової кислоти, зумовлений її значною розчинністю у воді.

2.2. Явище розподілу, тиск насиченої пари.

Процес розподілу описується рівнянням Клапейрона-Клаузиуса. Залежність тиску P насиченої пари від температури T , має вигляд:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2} P \quad (2.10)$$

де ΔH_B – теплота випаровування.

Після інтегрування $\Delta H_B = \text{const}$

$$P = Z \exp\left(\frac{-\Delta H_B}{RT}\right) \quad (2.11)$$

де Z - передекспоненціальний множник.

Відповідно, теплота випаровування ΔH_B визначається, як кут нахилу залежності $\lg P - 1/T$. Отримані значення ΔH_B співпадають зі значеннями отриманими калориметричним способом.

Значення вільної енергії випаровування ΔG_B отримують за формулою:

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\Delta G_B}{RT}\right) \quad (2.12)$$

де N_1 та N_2 – мольні частки речовин у фазах 1 та 2.

Якщо концентрацію виразити через тиск насиченої пари, який приймають за ідеальний газ, то формула (2.12) матиме вигляд:

$$\Delta G_B = -RT \ln \frac{P}{\frac{RT}{V_m}} = -2,3RT \lg \frac{PM}{p \cdot 6,236 \cdot 10^4 T} \quad (2.13)$$

де $\frac{RT}{V_m}$ - тиск в рідкій фазі; V_m - мольний об'єм речовини; M та p – молекулярна маса та густина рідини.

Ентропія випаровування ΔS_B визначається з співвідношення:

$$\Delta H_B = \Delta G_B + T \Delta S_B \quad (2.14)$$

В таблиці 6 наведені значення ΔH_B , ΔG_B та ΔS_B , які приходяться на полярну групу та на СН- зв'язок, для 25 гомологічних рядів. З даних таблиці помітно, що адитивність виконується не тільки всередині одного ряду. Значення $\Delta H'_{B/CH}$, $\Delta G'_{B/CH}$, $\Delta S'_{B/CH}$, однакові у всіх гомологічних рядах, крім деяких винятків.

Таблиця 6. Термодинамічні функції деяких груп органічних сполук.

Група	$\Delta H'_{н/Х}$, кДж/моль	$\Delta G'_{н/Х}$, кДж/моль	$\Delta S'_{н/Х} \cdot 10^3$, кДж/(моль · К)	$\Delta H'_{н/СН}$, кДж/моль	$\Delta G'_{н/СН}$, кДж/моль	$\Delta S'_{н/СН} \cdot 10^3$, кДж/(моль · К)
$\equiv CH$	2,30	1,256	0,356	2,30	1,256	0,356
$-I$	20,2	12,6	2,64	2,30	1,256	0,356
$-Br$	15,9	9,2	2,28	2,30	1,30	0,344
$-Cl$	13,2	7,1	2,10	2,30	1,30	0,344
$-F$	7,30	3,34	1,34	2,30	1,28	0,348
C_6H_5	31,8	18,2	4,65	2,09	1,256	0,293
$-C=C-$	2,92	0,84	0,71	2,30	1,30	0,344
$-C\equiv C-$	9,20	5,26	1,34	2,30	1,256	0,356
$-C_3H_9$	25,1	14,2	3,72	2,30	1,29	0,344
$-C_8H_{11}$	29,0	17,0	4,12	2,30	1,256	0,356
$-C_{10}H_7$	—	32,7	—	—	1,17	—
$-NH_2$	15,0	7,95	2,45	2,30	1,30	0,344
$=NH$	8,38	4,19	1,46	2,30	1,256	0,356
$-N-$	2,09	1,256	1,293	2,30	1,256	0,356
$-SH$	15,9	8,79	2,43	2,30	1,256	0,356
$-OH$	30,5	15,6	5,20	2,38	1,17	0,41
$=CO$	15,0	8,79	2,14	2,30	1,256	0,356
$-CHO$	18,0	10,5	2,57	2,30	1,256	0,356
$-COOH$	45,2	37,2	2,72	2,38	1,46	0,314
$-O-$	6,27	2,93	1,09	2,09	1,21	0,302
$-S-$	15,5	8,79	2,26	2,09	1,13	0,331
$-COOR$	18,4	10,0	2,86	2,09	1,13	0,331
$-ONO_2$	26,8	15,5	3,85	2,09	1,05	0,356
$-NO_2$	27,6	16,7	3,73	2,30	1,256	0,356
$-CN$	26,2	16,7	3,23	1,93	1,00	0,314

Відхилення спостерігаються перш за все в гомологічному ряді молекул, які нелінійні, що зумовлено незручним розташуванням молекул в рідині. Ентропія неполярних ланцюгів у ефірів менша, ніж в інших класів сполук. Карбонові кислоти мають стандартні значення $\Delta H'_{в/СН}$, але значно вищі значення $\Delta G_{в/СН}$. Внесок ентропії полярної групи значно менший, що можна пояснити димеризацією. Дещо занижені значення $\Delta G_{в/СН}$ спиртів можна пояснити наявністю сітки водневих зв'язків. Низькі значення термодинамічної функції нітрילів поки не дослідженні.

Дослідники помітили, що розгалуженні ізомери вуглеводнів мають більш низькі температури кипіння та теплоти випаровування тому, що в них більша поверхня стикання, а й відповідно й міжмолекулярні сили. Крім цього,

в розгалужених ізомерах діють внутрішньомолекулярні Ван-дер-Вальсові сили.

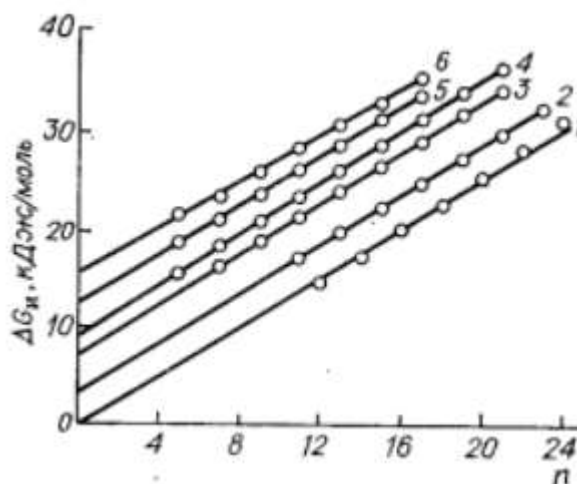


Рис. 10. Залежність $\Delta G_{\text{в}}$ від числа С-Н зв'язків (n) в аліфатичному ланцюгу:

1 – алкани; 2 – алкілфториди; 3 – алкілхлориди; 4 – алкілброміди; 5 – алкілйодиди; 6 – спирти.

Нижче наведені данні значень вільної енергії випаровування (Δ) між нормальними парафіновими вуглеводнями ($\Delta G_{\text{в}}$) та їх ізомерами:

Таблиця 7.

Група та її положення	Δ ,кДж/моль	Група та її положення	Δ ,кДж/моль
3-Метил	0,92	2,2-Диметил	2,51
2-Метил	1,17	2,3,3-Триметил	1,8
4-Метил	1,26	2,3,4-Триметил	1,8
2-Етил	1,13	2,2,3-Триметил	2,18
3-Етил	1,46	2,2,4-Триметил	3,38
3-Пропіл	3,58	2,3,3,4-Тетраметил	1,92
2,3-Диметил	1,38	2,2,3,3-Тетраметил	2,09
3,3-Диметил	2,05	2,2,3,4-Тетраметил	2,92
2,5-Диметил	2,18	2,2,4,4-Тетраметил	4,1
2,4-Диметил	2,3		

Ізомери, які мають метильну групу в положеннях 2, 3 чи 4, мають однакові значення $\Delta G_{\text{в}}$ в гомологічному ряді. З наведених даних помітно, що зі збільшенням розгалуженості ланцюга $\Delta G_{\text{в}}$ (ізомеру) знижується.

Відомо, що при збільшенні аліфатичного ланцюга $\Delta G'_{\text{в}}$ як первинних так і вторинних спиртів збільшується на 1,17 кДж/моль на кожний СН-зв'язок. Але як помітно з наведених нижче даних $\Delta G'_{\text{в}}$ на гідроксильну групу вторинних спиртів менше. Зміна положення вторинної гідроксильної групи від другого атому вуглецю до четвертого несильно впливає на $\Delta G'_{\text{в/ОН}}$.

Таблиця 8.

Положення групи ОН в аліфатичному ланцюзі	$\Delta G'_{\text{в/ОН}}$	$\Delta G'_{\text{в/ОН}}$
1	15,6	21,5
2	13,5	21
3	13	20,9
4	13	20,9

В деяких випадках ми можемо спостерігати значення енергії, які приходяться на полярні групи алкілзаміщених, з енергією окремих груп. Так, співпадають значення $\Delta H_{\text{в}}$ бензолу (33,9) та C_6H_5 груп (31,8), що можна вважати непоганим значенням, враховуючи різницю в один атом водню. Інший приклад: значення $\Delta H_{\text{в}}$ груп бромю (15,9) та хлору (13,4) добре співпадає з $0,5\Delta H_{\text{в}}$ рідких Br_2 (15,9) та Cl_2 (13,8). Схожа картина відбувається й при розгляді вільної енергії випаровування вказаних груп.

Значення $\Delta G'_{\text{в}}$ гомологічного ряду парафінових вуглеводнів з числом атомів водню від 8 до 76 в температурному інтервалі від -100 до +550 °С. Результати можна побачити на рис. 11, з якого видно, що за всіх температур величина $\Delta G_{\text{в}}$ адитивна відносно кількості зв'язків, які входять в молекулу, та всі прямі перетинаються на початку координат.

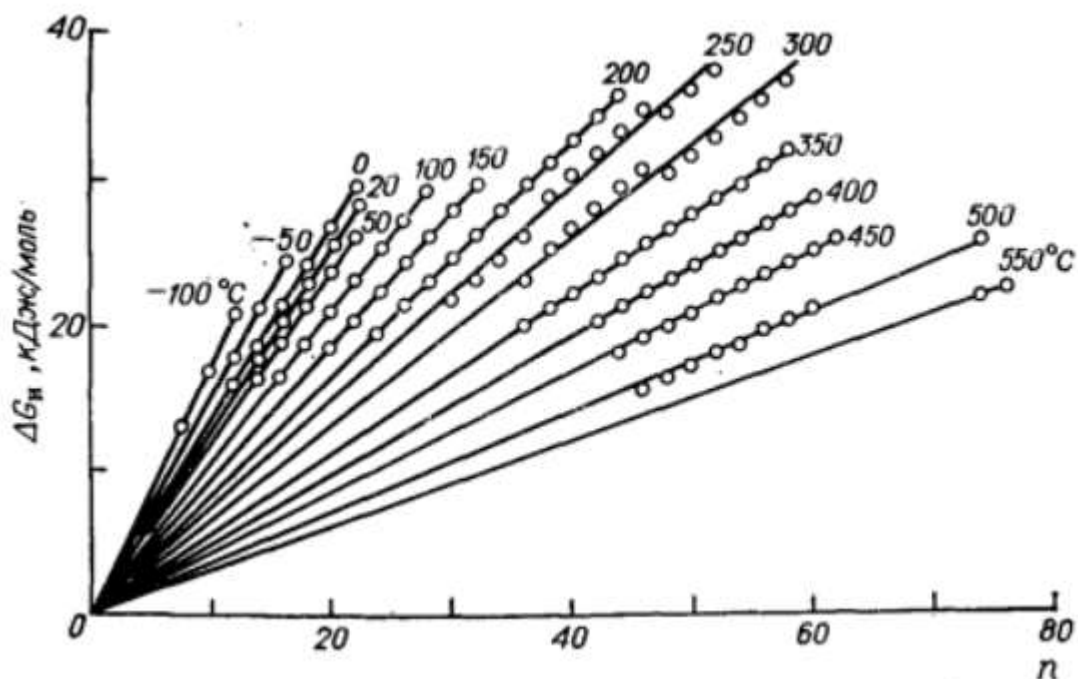


Рис. 11. Залежність $\Delta G_{\text{в}}$ від кількості С – Н зв'язків в гомологічному ряді парафінових вуглеводнів в діапазоні температур від -100 до +550 °С.

Залежність $\Delta G'_{\text{в}}$ від температури прямолінійна в координатах $\Delta G'_{\text{в}} - \lg\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 14). Для парафінових вуглеводнів ця залежність виражається рівнянням:

$$\Delta G'_{\text{в/СН}} = 2,3(3,05 + \lg \frac{1}{T}) = 2,3 \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (2,15)$$

Таким чином вільна енергія випаровування будь-якого члена гомологічної родин парафінів може бути визначена за будь-якої температури:

$$\Delta G_{\text{в}} = \Delta G'_{\text{в/СН}} n = 2,3n \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (2,16)$$

Аналогічну залежність мають й монозаміщенні первинних алканів, але всі точки беруть початок з вісі абсцис, а не з початку координат, як у не заміщених алканів. При цьому на вісі абсцис відсікається відрізок h , характерний для кожного гомологічного ряду. В якості прикладів на рис. 12 та 13 наведені дані залежності для спиртів та амінів. Відрізок, який відсікається кожною прямою на осі ординат і значенням вільної енергії

випаровування, яка приходить на полярну групу за температури, відповідній прямій ($\Delta G'_{в/х}$).

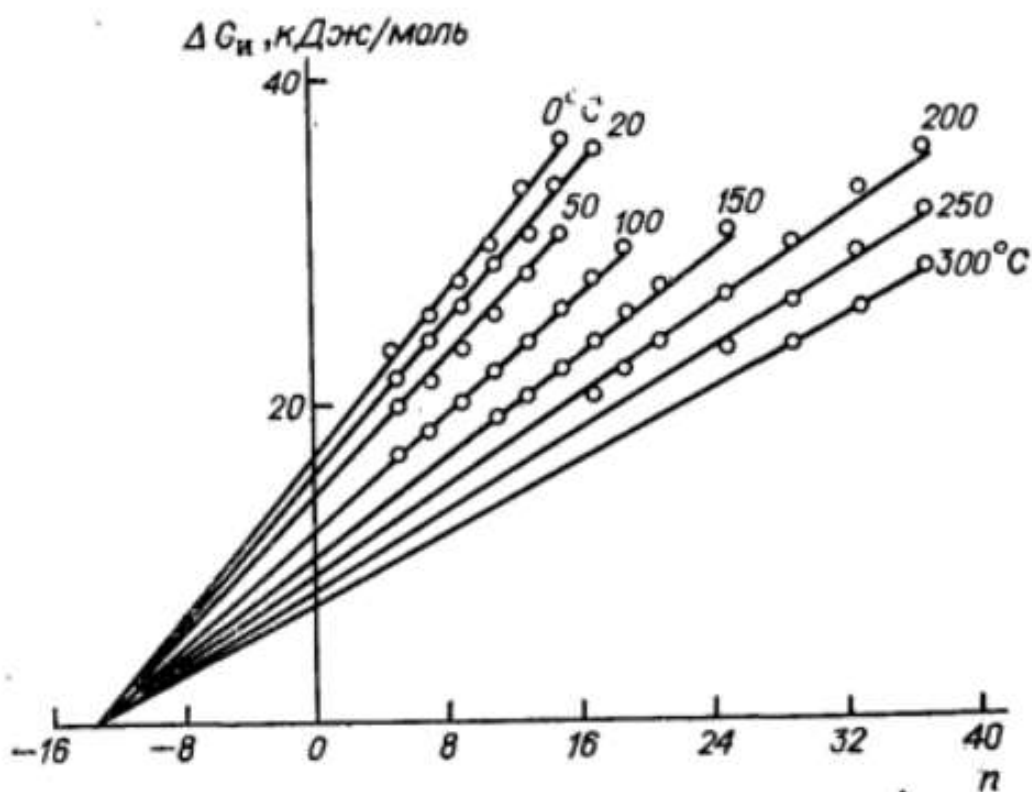


Рис. 12. Залежність $\Delta G_{в}$ від кількості С-Н зв'язків аліфатичного ланцюга в гомологічному ряду спиртів за різних температур.

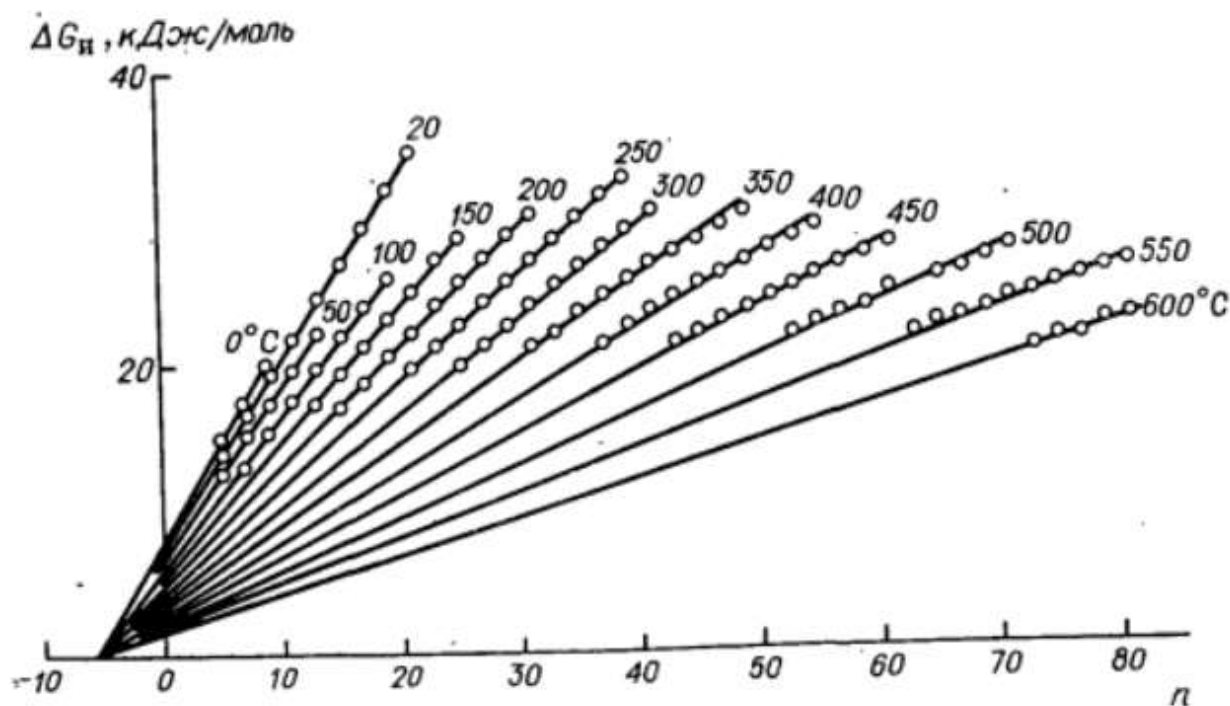


Рис. 13. Залежність ΔG_B від кількості С-Н зв'язків аліфатичного ланцюга в гомологічному ряду первинних амінів за різних температур.

В загальному випадку вільна енергія випаровування будь-якого члена гомологічної родини монозаміщених первинних алканів за будь-якої температури визначається за формулою:

$$\Delta G_B = \Delta G'_{B/X} + n \Delta G'_{B/CH} = (h + n) \Delta G'_{B/CH} \quad (2,18)$$

де вільна енергія, яка надається на полярну групу, записується у вигляді:

$$\Delta G_{B/X} = h \Delta G'_{B/CH} = 2,3h \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (2,19)$$

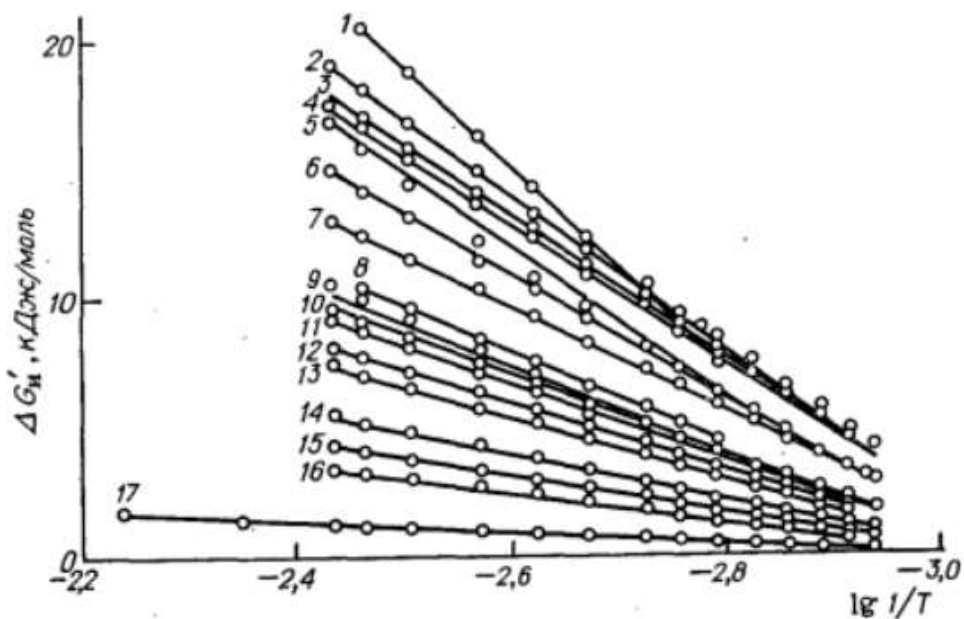


Рис. 14. Залежність $\Delta G'_в$ функціональних груп від температури:
 1 – (-COOH); 2 – (-C₆H₅); 3 – (-C₆H₁₁); 4 – (-CN); 5 – (-OH); 6 – (-C₅H₉); 7 – (-I); 8 – (-CHO); 9 – (-COOP); 10 – (-B); 11 – (-S-); 12 – (-NH₂); 13 – (-Cl); 14 – (-C≡C-); 15 – (=NH); 16 – (-F-); 17 – (-CH).

Підтверджується це рівняння даними, наведеними на рис. 14, де тангенс нахилу кута прямих є величина В. Тоді:

$$\Delta G'_{в/X} = B(3,05 + \lg \frac{1}{T}) = \Delta H'_{в} \lg \frac{1,1 \cdot 10^3}{T} \quad (2.20)$$

Термодинамічно це рівняння виводиться з відомого співвідношення: $\frac{d\Delta G_{в}}{dT} = -\Delta S_{в}$. Підставивши $\Delta S_{в} = \Delta H_{в}/T$, отримаємо: $\frac{d\Delta G_{в}}{dT} = -\frac{\Delta H_{в}}{T}$; після інтегрування отримаємо $\Delta G_{в} = \Delta H_{в} \lg A/T$, де А – константа інтегрування. Це рівняння співвідношення між вільною енергією, теплотою та температурою.

В таблиці 9 наведені значення коефіцієнтів рівнянь 2.18 та 2.20 для визначення $\Delta G'_в$ за різних температур. Як видно з таблиці, значення В та $\Delta H'_{в}$ близькі, в основному для рядів з нелінійними молекулами.

Таблиця 9. Значення коефіцієнтів h та B у рівняннях 2.18 та 2.20.

Група	n	$\Delta G'_{в/CH}$, кДж/моль (при 20 °С)	h	B , кДж/моль	$\Delta H'_{п}$, кДж/моль
$\equiv CH$	8—76	1,256	1,0	2,30	2,30
$-C\equiv C-$	10—80	1,30	0,6	3,38	3,55
$-C\equiv C-$	6—78	1,256	4,2	9,2	9,20
$-C_{10}H_7$	1—25	1,17	28,2	50,0	—
$-C_6H_5$	1—73	1,256	14,5	30,0	31,8
$-C_8H_{11}$	1—74	1,256	13,6	30,4	29,0
$-C_3H_9$	1—73	1,30	11,0	24,2	25,0
$-I$	3—81	1,256	10,0	20,7	20,5
$-Br$	3—81	1,30	7,0	15,7	15,9
$-Cl$	5—81	1,30	5,4	11,9	13,2
$-F$	9—81	1,30	2,6	5,6	7,3
$-S-$	6—18	1,13	7,8	14,9	15,5
$-SH$	5—17	1,256	7,0	—	15,9
$-OH$	3—37	1,13	14,0	29,8	31,4
$-NO_2$	3—9	1,256	13,3	26,6	27,5
$-CN$	3—41	1,00	16,6	26,6	29,5
$-COOH$	3—31	1,46	14,0	39,0	34,9
$=CO$	6—26	1,256	7,0	15,0	14,6
$-COOR$	6—14	1,13	8,7	19,3	18,4
$-CHO$	3—35	1,256	8,4	17,9	18,0
$-O-$	10—22	1,21	2,4	5,1	10,0
$-NH_2$	5—81	1,30	6,0	13,0	15,0
$-NH-$	10—82	1,30	3,2	7,3	8,35
$-N-$	9—123	1,256	1,0	2,55	2,50
$ $					

Значення $\Delta G'_{в/CH}$, визначені для 24 гомологічних рядів в інтервалі температур 0-600 °С і за даними для парафінових вуглеводнів, співпадають за виключенням алкілнитрилів та монокарбонових кислот. В якості ілюстрування дані в таблиці 9 наведені для різних гомологічних рядів за температури 20 °С.

Так, за наведеними даними можна розрахувати вільну енергію випаровування та тиск насиченої пари будь-якого гомологу в інтервалі температур від 100 до 600 °С.

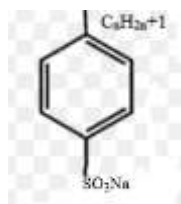
2.3. Висновки до Розділу 2.

В даному розділі ми розібрали, якими бувають поверхнево-активні речовини, як вони впливають та розподіляються на поверхні рідини. Розібралися які властивості проявляють ті чи інші ПАР, за яких температур їхні властивості змінюються та як вони впливають на тиск насиченої пари. В даному розділі було розібрано багато термодинамічних властивостей різних гомологічних рядів, розібралися, як визначати тиск насиченої пари тих чи інших вуглеводнів і наблизились до розуміння як можна впливати та змінювати даний процес.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.

3.1. Вплив ПАР на тиск насиченої пари вуглеводнів.

В якості поверхнево-активної речовини, нами використовувався сульфонол НП-1:



Для проведення експерименту з визначення впливу поверхнево-активних речовин на тиск насиченої пари, нам би знадобилася установка, схема якої зображена на рис. 15.

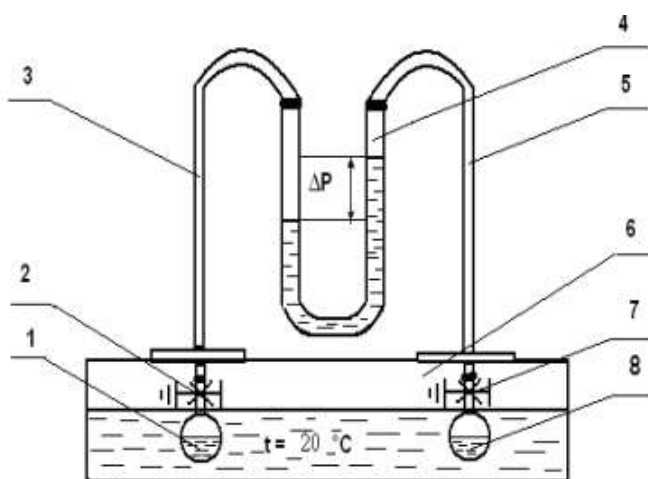


Рис. 15. Схема установки для вимірювання різниці тиску насиченої пари чистого вуглеводню та вуглеводню з ПАР:

1, 8 –резервуари з чистою речовиною та речовиною з ПАР відповідно; 2, 7 – скляні крани; 4 – диф. манометр; 3, 5 – трубки з вакуумної гуми; 6 – термостат.

До водяного диференціального манометра 4 за допомогою трубок з вакуумної гуми 3, 5 та з кранами 2, 7 на їхніх кінцях приєднуються два резервуари 1, 8. Перед проведенням випробування резервуари помістили у водний термостат 6 з постійною температурою. Диференційний манометр 4 являє собою U-подібну скляну трубку, заповнену підфарбованою дистильованою водою. Один кінець U-подібної трубки з'єднаний з резервуаром 1, який заповнено вуглеводнем, а другий резервуар 8, містить розчини з різними концентраціями поверхнево-активних речовин у такому самому вуглеводні.[6]

Досліджуваними речовинами являються н-гексан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, н-тридекан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ та н-гексадекан $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ (Таблиця 10).

Таблиця 10. Основні фізико-хімічні показники досліджуваних речовин.

Речовина	Молекулярна маса	Зовнішній вигляд	Відносна густина	Температура, °C	
				плавлення	кипіння
Гексан	86,18	бк.р.	0,6593720/4	- 95,3	68,74
Тридекан	184,4	бк.р.	0,7562220/4	- 5,2	235,4
Гексадекан	226,5	бк.р.	0,77118	18,15	286,7

Для всіх досліджуваних вуглеводнів з додаванням поверхнево-активних речовин спостерігається позитивне відхилення тиску їх насиченої пари від закону Рауля (рис. 16).

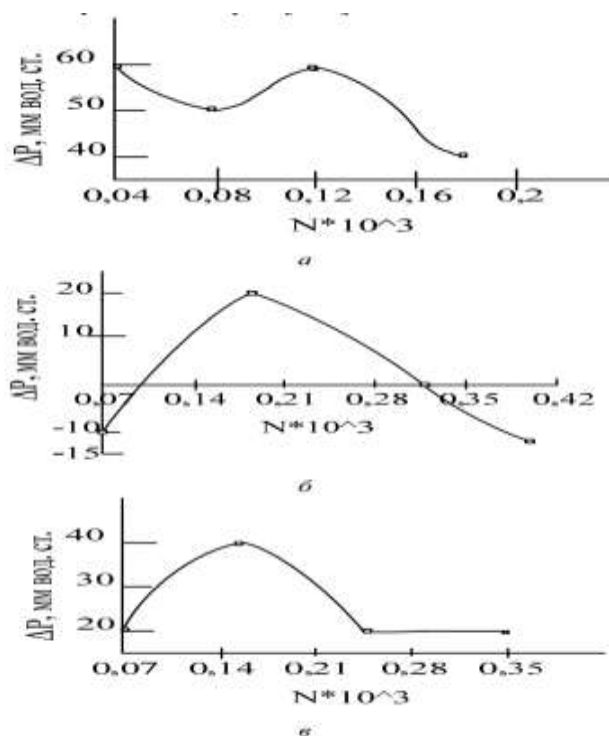


Рис. 16. Залежність тиску насиченої пари гексану (а), тридекану (б), гексадекану (в) від молярної частки ПАР.

Позитивне відхилення тиску насиченої пари ΔP від закону Рауля зменшується в такій послідовності: гексан C_6H_{14} – тридекан $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ – гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Це пояснюється тим, що при збільшенні молекулярної

маси вуглеводнів зростає поляризованість їх молекул α та відповідно енергія міжмолекулярної взаємодії, яка за переважно дисперсійної взаємодії пропорційна α^2 , тому $\Delta P(C_6H_{14}) > \Delta P(C_{13}H_{28}) > \Delta P(C_{16}H_{34})$.

Таким чином, за наявності поверхнево-активної домішки тиск насиченої пари вуглеводню зростає, в результаті чого знижується температура випаровування та полегшується процес перегонки. Це узгоджується з можливістю застосування поверхнево-активних домішок для підвищення виходу світлих фракцій під час первинних процесів перегонки нафти. [6]

3.2.Висновки до Розділу 3.

Вплив поверхнево-активних речовин полягає у зміні міжмолекулярної взаємодії молекул вуглеводнів, в свою чергу це призводить до зміни тиску насиченої пари, температури кипіння та збільшує вихід певного продукту під час перегонки.

Під впливом ПАР зростає поляризованість молекул вуглеводнів та енергія дисперсної взаємодії, внаслідок чого спостерігається позитивне відхилення тиску насиченої пари від закону Рауля.

Таке відхилення від закону Рауля зумовлює зростання тиску насиченої пари, та зменшує температуру її кипіння, такий вплив дозволяє впливати на підвищення виходу певних продуктів під час перегонки.

ВИСНОВКИ

В ході роботи, показано, що поверхнево-активні речовина типу сульфонолу впливають на стан міжмолекулярної взаємодії і викликають підвищення тиску насиченої пари.

З графіків дослідження, помітно, що тиск насиченої пари буде найбільшим в гексану, тиск насиченої пари зменшується в ряді досліджених речовин таким чином: $\Delta P(C_6H_{14}) > \Delta P(C_{13}H_{28}) > \Delta P(C_{16}H_{34})$.

Позитивне відхилення ΔP від закону Рауля зменшується при збільшенні молекулярної маси вуглеводнів, поляризованість молекул α та енергія міжмолекулярної взаємодії зростає.

Використання поверхнево-активних речовин дозволяє збільшити відбір світлих нафтопродуктів у первинних процесах переробки нафти приблизно на 10%.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Киреев В.А. Курс физической химии. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1975 г.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берр Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Издатинлит, 1961.
3. Несмеянов Ан. Н., Давление пара химических элементов. М., Изд. АН СССР, 1961 г.
4. Абрамозин А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304с., ил.
5. Осипов О. А., Миникин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. М., Высшая школа, 1971. 416с.
6. М.Б. Степанов, І.В. Дрогобицька, В.М. Ледовських, ISSN 1813-1166. Вісник НАУ. 2009. №1.
7. Степанов М.Б., Ледовських В.М. Напрями підвищення виходу світлих нафтопродуктів під час первинної переробки нафти // матеріали І-ї Міжнар. наук.-техн. конф. «Проблеми хіммотології», К., 15-19 трав. 2006 р. – К.: Кн. вид-во НАУ, 2006. – 35–37 с.
8. Колоїдна хімія : підручник / [М. О. Мчедлов-Петросян та ін.] ; за ред. д-ра хім. наук, проф. М. О. Мчедлова-Петросяна ; Харк. нац. ун-т ім. В. Н. Каразіна. - Х. : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2010. - 500 с. : рис., табл. - Бібліогр.: с. 484-489. - 350 прим.
9. Колоїдна хімія : [підруч. для студентів ВНЗ] / В. Л. Чумак, С. В. Іванов, М. Р. Максимюк ; Нац. авіац. ун-т. — Вид. 2-ге, стер. — Київ : НАУ, 2017. — 455 с. : іл., табл., портр. ; 21 см. — (Сучасний університетський підручник). — Бібліогр.: с. 455 (9 назв). — 100 пр.
10. Дібрівний В.М., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Курс колоїдної хімії. Навч. посіб. для студ. хім. спеціальностей. – Львів: Інтелект-Захід, 2008. – 160 с.
11. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции Москва, Высшая школа, 1973. - 208 с.

12. Бродский А.И. Физическая химия. Том 1. Свойства материи. Химическая термодинамика 6-е изд., перераб. и доп. - М. -Л. ГНТИХЛ. 1948. Т.1. с. 1-489.
13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «Химия», 1975. - 512 с.
14. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 272 с.
15. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы М: Наука, 1985 - 398 с.
16. Захарченко В.Н. Коллоидная химия Учеб. пособие. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во Высш. шк., 1989. — 238 с.
17. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь Химия, 1980. - 387 с.
18. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1988. — 464 с: ил.
19. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики Учебник для химических факультетов университетов, 4-е издание, переработанное и дополненное. М.: Высшая школа, 1984. — 463 с.
20. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
21. Глинка Н.Л. Общая химия 24-е изд., испр. - Л.: Химия, 1985. - 702с.
22. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М., «Химия», 1969. 303 с.
23. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М., Госхимиздат, 1953.
24. Еремин Е. Н. Основы химической, термодинамики. М., «Высшая школа», 1974.
25. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов. Под ред. В. М. Татевского. М., Гостоптехиздат, 1960, 412 с.
26. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., Издатинлит, 1963.

27. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления, М., «Химия», 1967, 388 с.
28. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., изд-во АН СССР, 1958.
29. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., «Химия», 1965.
30. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Изд. 6-е. М., «Химия», 1972, 200 с.
31. Веденеев В. И. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., изд-во АН СССР, 1962. 213 с.
32. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. М., изд-во МГУ, 1963.
33. Пимептел Дж. К., Мак-Клеллан О. М. Водородная связь, М., «Мир», 1964.
34. Шусторович Е. М. Химическая связь. М., «Наука», 1973. 231 с.
35. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ., под ред. М. А. Ельяшевича. М., «Иностранная литература», 1949. 648 с.