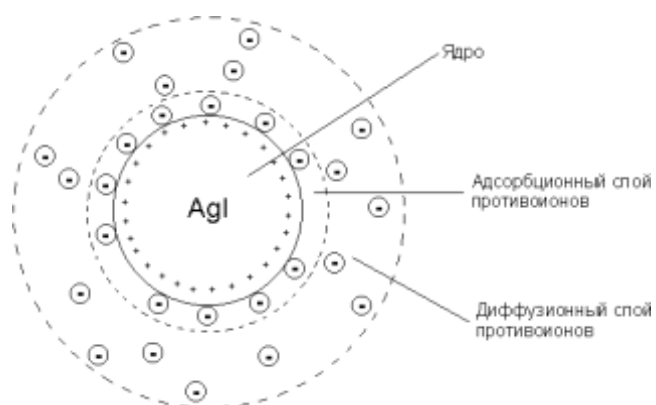
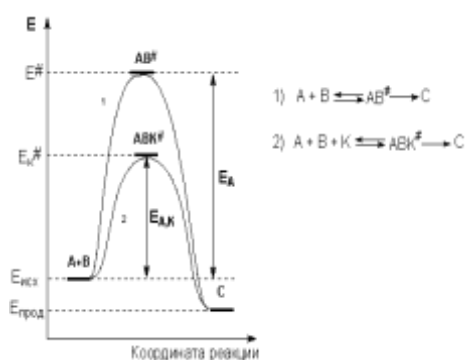


КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ



НАЛЬЧИК 2013

Кумыков Р.М., Беев А.А., Беева Д.А.

КРАТКИЙ КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Допущено

в качестве учебного пособия для студентов, специальностей факультета технологии пищевых производств, а также аспирантов и преподавателей нехимических специальностей высших учебных заведений

Издательство « типография КБГАУ им. В.М. Кокова»

Нальчик 2013

ББК 24.5

X 65

УДК 541.1 (075.8)

Рецензенты:

Кафедра физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета (зав. кафедрой д.х.н., проф. Кушхов Х.Б.) и д.х.н., проф. Алоев В.З. (Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова)

Кумыков Р.М., Беев А.А., Беева Д.А.

Краткий курс физической и коллоидной химии: Учебное пособие для студентов, специальностей факультета технологии пищевых производств высших учебных заведений

ISBN

В учебном пособии изложены основные разделы физической и коллоидной химии: состояние вещества, химическая термодинамика, термохимия, химическое и фазовое равновесие, химическая кинетика и катализ, фотохимия, термодинамические свойства растворов электролитов и неэлектролитов, электропроводность растворов электролитов, электрохимические процессы, поверхностные явления, учение о коллоидных состояниях и др.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11
-------------------	----

Часть первая. Физическая химия

Введение	12
----------------	----

Глава I. Агрегатные состояния вещества

1. Введение	14
2. Газообразное состояние	15
3. Жидкое состояние	18
4. Твердое состояние	20
5. Вопросы и задачи	21

Глава II Основы химической термодинамики

1. Введение	23
2. Основные термодинамические понятия	24
3. Первое начало термодинамики	26
4. Приложения первого начала термодинамики к химическим процессам	29
5. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры	33
6. Второе начала термодинамики. Энтропия.	35
7. Третье начала термодинамики	42
8. Термодинамические потенциалы	44
9. Вопросы и задачи	48

Глава III. Химическое и фазовое равновесие

1. Введение	51
2. Константа равновесия и ее выражение через равновесные концентрации, парциальные давления или мольные доли реагирующих веществ	53

3. Химический потенциал. Изотерма химической реакции -	54
4. Влияние внешних условий на химическое равновесие ----	58
5. Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса.-----	61
6. Влияние давления на температуру фазового перехода. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона -----	64
7. Вопросы и задачи -----	65

Глава I V. **Химическая кинетика**

1. Введение -----	68
2. Скорость химической реакции. Влияние температуры на константу скорости реакции. -----	69
3. Кинетическое уравнение химической реакции. Порядок реакции -----	72
4. Молекулярность элементарных реакций. Сложные реак- ции -----	78
5. Цепные и фотохимические реакции -----	81
6. Теория Арениуса. Активированный комплекс. Энергия активации. Уравнение Арениуса -----	87
7. Кинетика обратимых и гетерогенных химических реакций-	91
8. Каталитические реакции (гомогенный, автокатализ, гетерогенный и ферментативный) -----	93
9. Вопросы и задачи -----	101

Глава V. **Термодинамические свойства растворов неэлектролитов и**

электролитов.

1. Введение	104
2. Образование растворов. Растворимость	106
3. Растворимость газов в газах	108
4. Растворимость газов в жидкостях	108
5. Взаимная растворимость жидкостей	109
6. Растворимость твердых веществ в жидкостях	111
7. Давление насыщенного пара разбавленных растворов	-111
8. Давление пара идеальных и реальных растворов	112
9. Температура кристаллизации и температура кипения разбавленных растворов	114
10. Осмос. Осмотическое давление разбавленных растворов	- 117
11. Теория электролитической диссоциации	119
12. Слабые электролиты. Константа диссоциации	120
13. Сильные электролиты. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила	122
14. Вопросы и задачи	124

Глава V I. Электропроводность растворов электролитов.

1. Введение	126
-------------------	-----

2. Удельная электропроводность растворов электролитов --	127
3. Молярная электропроводность растворов электролитов --	129
4. Вопросы и задачи -----	131

Глава V II. Электрохимические процессы

1. Введение -----	135
2. Электрические потенциалы на фазовых границах -----	136
3. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента	137
4. Электродный потенциал. Уравнение Нернста -----	139
5. Классификация электродов -----	141
6. Индикаторные электроды -----	145
7. Окислительно-восстановительные электроды -----	147
8. Вопросы и задачи -----	149

Часть вторая. Коллоидная химия.

Глава V III. Поверхностные явления.

1. Введение -----	153
2. Растекание одной жидкости на поверхности другой. Адгезия и когезия -----	154
3. Смачивание. Краевой угол смачивания. Гидрофильные и гидрофобные твердые поверхности. -----	156

4. Капиллярное давление. Уравнение Томсона -----	159
5. Поверхностная энергия. Адсорбция -----	161
6. Адсорбция на границе раствор – пар -----	163
7. Адсорбция на границе твердое тело – газ -----	166
8. Теории адсорбции. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра -----	167
9. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни -----	170
10. Уравнение Фрейндлиха. Изотерма адсорбции -----	171
11. Адсорбция на границе твердое тело – раствор -----	172
12. Вопросы и задачи -----	174

Глава IX. Коллоидные системы.

1. Введение -----	178
2. Методы получения коллоидно – дисперсных систем --	179
3. Очистка коллоидных систем -----	185
4. Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем -----	187
5. Оптические свойства коллоидных систем -----	189
6. Электрические свойства коллоидных систем. -----	192
7. Двойной электрический слой. Электрокинетические явления -----	194

8. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем -----	197
9. Коагуляция коллоидных систем -----	198
10. Механизм и кинетика коагуляции золей электролитами	200
11. Взаимная коагуляция золей -----	203
12. Старение золей -----	203
13. Вопросы и задачи -----	204

Глава X. Растворы высокомолекулярных соединений.

1. Характеристика растворов ВМС. Физическое и фазовое состояние ВМС -----	207
2. Осмотическое давление растворов полимеров -----	209
3. Набухание и растворение ВМС -----	210
4. Структурообразование в коллоидных и высокомолекулярных системах -----	213
5. Вопросы и задачи -----	217

Глава XI. Микрогетерогенные системы.

1. Суспензии (взвеси) -----	218
2. Эмульсии -----	220
3. Порошки -----	223
4. Пены -----	224

5. Аэрозоли	225
6. Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой-	227
7. Вопросы	229

Глава X II. Гели. Студни. Полуколлоиды.

1. Гели	230
2. Студни	230
3. Полуколлоиды	232
4. Вопросы	233

Заключение	234
-------------------------	-----

Список литературы	234
--------------------------------	-----

Приложения

1. Основные термодинамические свойства некоторых соединений в стандартных условиях	236
2. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25°C-----	237
3. Коэффициенты активности ионов при различных ионных силах раствора	238

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов специальностей технологии пищевых производств. В пособии широко показано взаимодействие между различными сторонами физико-химических явлений. Большое внимание также было уделено выяснению сущности рассматриваемых явлений с помощью наглядного графического и цифрового материала, обосновывающего выводы, правила и законы физической и коллоидной химии. В то же время авторы, жертвуя в некоторых случаях строгостью изложения, избегали излишнего загромождения курса математическими выкладками, которые иногда затрудняют понимание физического смысла изучаемого явления.

При составлении учебного пособия авторы стремились по возможности приблизить его содержание к специфике технологии пищевых производств.

Для активизации самостоятельной работы студента с учебным пособием и содействия лучшему закреплению курса все главы пособия сопровождаются вопросами и задачами для самостоятельного решения. В необходимых случаях показаны способы решения задач.

Авторы выражают признательность рецензентам – профессору Х.Б. Кушхову и профессору В.З. Алоеву за внимательный критический разбор рукописи, способствовавший ее улучшению.

Авторы

Введение

Термин физическая химия и определение этой науки впервые даны М.В. Ломоносовым, который в 1750г. читал в Академии курс физической химии. В течение последующего столетия физическая химия не обособилась в отдельную науку и сам термин физическая химия не использовался, но многие крупные ученые физики и химики вели исследования. Так, Шееле открыл адсорбцию газов в 1770 г., открытие каталитических реакции в 19 в. Дэви и Тэнором. Основы электрохимии были заложены Вольтом, Петровым, Дэви, Фарадеем. Для развития физической химии огромное значение имело открытие двух законов термодинамики в середине 19 века.

Количество и разнообразие исследований, лежащих в области пограничной между физикой и химией, постоянно возрастало, было развито термодинамическое учение о химическом равновесии (Гульдберг и Вааге). Исследования Вильгельми положили начало изучению химической кинетики. Исследовался перенос электричества в растворе (Гитторф и Кольрауш). Большое значение для оформления физической химии, как особого предмета, как самостоятельной науки имела деятельность Бекетова и Оствальда. Бекетов в Харьковском университете открыл отделение физико-химии, литографически написал курс этого предмета.

Признание физической химии как науки и учебной дисциплины утвердилось в Лейпцигском университете, после открытия кафедры физической химии во главе с Оствальдом. В конце 19 в. центром физической химии стал Лейпцигский университет, где работали Оствальд, Вант-Гофф, Арениус, Нернст.

История физической химии 20 в. обогатилась физико-химическими методами: квантовой и статистической механики, а также рентгеновским анализом, масс-спектроскопией, магнитными методами ЯМР, ПМР, ДСК.

Химические реакции всегда связаны с разнообразными физическими процессами: теплопередачей, поглощением или излучением электромагнитных колебаний (свет), электрическими явлениями. Современная физическая химия изучает разнообразные явления и процессы, и в свою очередь разделяется на отдельные, самостоятельные области науки - электрохимию, фотохимию, химическую кинетику, химическую термодинамику и т.д.

Взаимосвязь химических и физических явлений изучает физическая химия. Физическая химия уделяет главное внимание исследованию законов протекания химических процессов во времени и законов химического равновесия.

Основная задача физической химии – предсказание временного хода химического процесса и конечного результата (состояния равновесия), в различных условиях на основании данных о строении и свойствах молекул веществ, составляющих изучаемую систему.

В курсе физической химии обычно выделяют несколько разделов.

Строение вещества. В этот раздел входят учение о строении атомов и молекул и учение об агрегатных состояниях вещества. Изучение строения вещества необходимо для выяснения важнейших вопросов об образовании молекул из атомов, о природе химической связи, о строении и взаимодействии молекул. Именно в этой своей части физическая химия очень тесно переплетается со всеми направлениями современной химии, поскольку изучение химических свойств вещества вне связи со строением атомов и молекул на современном уровне невозможно.

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты химических процессов; позволяет определить возможность, направление и глубину протекания химического процесса в конкретных условиях.

Химическая кинетика. В этом разделе физической химии изучается скорость и механизм протекания химических процессов в различных средах при различных условиях.

Учение о растворах рассматривает процессы образования растворов, их внутреннюю структуру и важнейшие свойства, зависимость структуры и свойств от природы компонентов раствора.

Электрохимия изучает особенности свойств растворов электролитов, явления электропроводности, электролиза, коррозии, работу гальванических элементов.

Коллоидная химия изучает поверхностные явления и свойства мелко-дисперсных гетерогенных систем и процессов происходящих в них.

Все разделы физической химии объединяет единая основа – общие законы природы, которые применимы к любым процессам и любым системам, независимо от их строения.

Глава I. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

1. Введение

В зависимости от расстояния между частицами и от степени их взаимодействия, вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Агрегатное состояние является функцией температуры и давления. Однако это не значит, что варьируя температуру и давление, возможно реализовать для любого вещества все три агрегатные состояния. Так для CaCO_3 возможно только твердое состояние, для сахарозы, белковых веществ и др. недостижимо газообразное состояние: при нагревании они разлагаются. С другой стороны, при некоторой температуре и некотором давлении вещества могут одновременно пребывать во всех трех агрегатных состояниях. Так, при 0.0076°C сосуществуют, находятся в равновесии твердая вода (лед), жидкая вода и газо-

образная вода в виде насыщенного пара с давлением 4,579 мм. рт. ст. Основная черта газового состояния - малая плотность вещества, значительное расстояние между молекулами, малые силы сцепления, в результате чего газ стремится занять максимальный объем. Для жидкого состояния характерна большая плотность, сравнительно большие силы сцепления между частицами, вещество легко меняет форму, но сопротивляется изменению объема. Для твердого состояния характерно стремление частиц расположиться в строгом порядке по узлам кристаллической решетки.

Рассмотрим более подробно основные свойства газообразного, жидкого и твердого состояний.

2. Газообразное (парообразное) агрегатное состояние вещества.

В зависимости от температуры и давления различают идеальные и реальные газы. При нормальных условиях расстояние между молекулами настолько велико, что можно пренебречь объемом одной молекулы газа в общем объеме и пренебречь силами взаимодействия между молекулами.

Таким образом, идеальным называется газ, находящийся в таком состоянии, при котором можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и собственным объемом его молекул. Законы идеальных газов (Бойля-Мариотта, Авогадро, Шарля и Гей-Люссака) обобщены в уравнении Менделеева-Клапейрона:

$$PV=nRT \quad (1.1)$$

Газы под давлением в одну атмосферу (101.325 кПа) могут без заметной погрешности считаться идеальными. Но при P , превышающих 1 атм. и низких температурах расстояние между молекулами газа настолько уменьшается, а силы межмолекулярного взаимодействия настолько увеличиваются, что газ может перейти в жидкое состояние. Для каждого газа существует такая температура, выше которой газ, не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Такая температура получила название критической. Этой температуре соответствует наибольшему давлению, которое называют критическим. Объем 1 кмоль газа при критической температуре называется критическим объемом, а

состояние газа, находящегося при критических T, P, V , называется критическим состоянием.

Для реальных газов характерны явление конденсации и существование

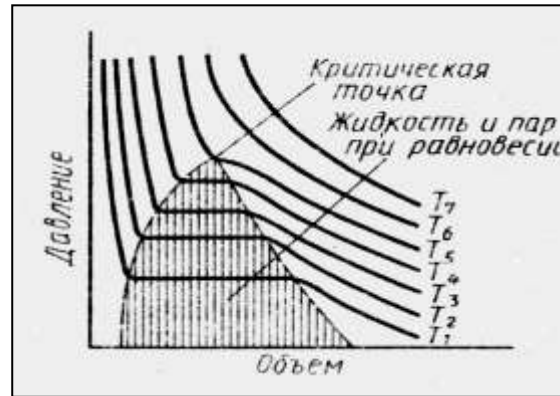


Рис. 1. Изотермы диоксида углерода при различных температурах

критических констант. На рис. 1 показаны изотермы диоксида углерода при нескольких температурах. При высоких температурах изотермы имеют гиперболическую форму. Однако при понижении температуры становятся все более заметными отклонения от идеальных газов, а при температуре T_4 поведение системы резко отличается от идеальных газов. При движении вдоль этой изотермы по мере повышения давления объем уменьшается, пока изотерма не достигнет точки пересечения с пунктирной линией. Далее при поддержании постоянного давления объем системы уменьшается, пока весь пар не сконденсируется в жидкость. После этого даже очень сильное повышение давления не приводит к изменению объема ввиду малой сжимаемости жидкости. Длина горизонтального отрезка внутри области, ограниченной пунктирной линией, в которой жидкость и газ сосуществуют, уменьшается с ростом температуры. Ван-дер-Ваальс внес соответствующие поправки в уравнение состояния идеального газа с учетом объема молекул газа и сил взаимодействия между ними. Таким образом, для реальных газов уравнение примет вид

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = nRT \quad (1.2),$$

где b - величина несжимаемого пространства, $a = a/V^2$ - константа, зависящая от природы газа.

Молекулярно-кинетическая теория газов (Я.И.Френкель) объясняет многие явления в газах. В основе кинетической теории газов лежат следующие простые допущения:

1. Газ состоит из большого числа упругих молекул. Причем размеры этих молекул настолько малы по сравнению с межмолекулярными расстояниями, что их можно рассматривать как отдельные материальные точки.
2. Столкновение молекул между собой подчиняется законам удара упругих шаров.
3. Молекулы не взаимодействуют друг с другом, пока не столкнутся.
4. Движение молекул в газе хаотично и поступательно.

Молекула в разные моменты времени обладает самыми разнообразными скоростями, как по величине, так и по направлению.

Из курса физики известно, что давление газа

$$P = \frac{1}{3} n m \bar{u}^2 \quad (1.3),$$

Где $n = N/V$ - число молекул в единице объема; N – общее число молекул; $\bar{u}^2$ - среднеквадратичная скорость молекул. Подставляя значение n в уравнение (1.3) получим уравнение

$$PV = \frac{1}{3} N m \bar{u}^2 = \frac{2}{3} N \frac{m \bar{u}^2}{2} \quad (1.4).$$

Для моля идеального газа N равно постоянной Авогадро N_A

т.к. $N_A \cdot m = M$, где M - молекулярная масса газа

Тогда $PV = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 \quad (1.5),$ но

$$PV = RT, \quad \text{поэтому}$$

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 \quad (1.6), \quad \text{откуда}$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (1.7)$$

С другой стороны из уравнения (1.6) вытекает, что

$$RT = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2 = \frac{2}{3} N_A \frac{m \bar{u}^2}{2}, \quad (1.8) \quad \text{откуда}$$

$$\frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{m \bar{u}^2}{2}$$

Отношение $R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} = k$ (k - постоянная Больцмана).

Тогда

$$\frac{3}{2} kT = \frac{m \bar{u}^2}{2} = E_{\text{кин.}} \quad (1.9)$$

3. Жидкое агрегатное состояние вещества

Жидкое состояние характеризуется закономерным расположением частиц в небольших объемах и неупорядоченным - во всем объеме. Такое структурное свойство жидкого состояния выражают терминами «ближний порядок» и «дальний порядок». В жидкостях и расплавах имеется ближний порядок и отсутствует дальний порядок.

Следует отметить, что для жидких веществ отсутствует удовлетворительное общее уравнение состояния.

Рассмотрим основные свойства жидкого состояния:

Плотность и молярный объем. Плотностью вещества называют величину ρ , которая характеризует массу m , содержащуюся в единице объема V вещества:

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]. \quad (1.10)$$

Молярный объем. Объём, занимаемый 1 моль жидкости, называется молярным объемом. Он равен отношению молярной массы к плотности:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (1.11)$$

Электрический дипольный момент. Молекулы с несовпадающими центрами тяжести электрических зарядов называются полярными. Полярность молекул характеризуется дипольным моментом μ

$$\mu = q \cdot l \quad (1.12),$$

где l – расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов;
 q – абсолютное значение этих зарядов.

Вязкость - внутреннее трение, проявляющееся при относительном движении соседних слоев жидкости и зависящее от сил сцепления (взаимодействия) между молекулами. Сила внутреннего трения F пропорциональна площади S трущихся друг о друга слоёв жидкости и скорости их движения dU и обратно пропорциональна расстоянию этих слоёв dx один от другого:

$$F = \eta \frac{dU}{dx} S \quad (1.13)$$

(формула Ньютона), где η – коэффициент вязкости.

Если площадь $S = 1 \text{ м}^2$, $dU/dx = 1$, то $F = \eta$ и носит название коэффициента активности. Этот коэффициент зависит от природы жидкости и температуры.

Из уравнения (1.13) определяем η

$$\eta = \frac{F}{S} \frac{dU}{dx} \quad (1.14).$$

При выражении силы трения F в ньютонах, dx в м, dU в м/с, S в м^2 , получим

$$[\eta] = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \right] \left[\frac{\text{м}}{\text{м/с}} \right] = [\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}] = [\text{кг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}] = \text{Па} \cdot \text{с}.$$

Для расчета вязкости применяют формулу Пуазеля:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8vl} p t \quad (1.15),$$

где r - радиус капилляра; l – длина капилляра; V – объём вытекающей жидкости; P - давление, под которым жидкость протекает через капилляр; t – время вытекания.

Для расчета вязкости применяют и формулу А.И.Бачинского:

$$\eta = \frac{C}{C_{\text{уд.}} - C_{\text{собств.}}} = \frac{1}{\Phi} = \Phi = \frac{C_{\text{уд.}} - C_{\text{собств.}}}{C} \quad (1.16),$$

где C – постоянная величина; $C_{\text{уд.}}$ - удельный объем; $C_{\text{собств.}}$ - собственный объем, занимаемый частицами жидкости; Φ – текучесть.

Поверхностное натяжение и поверхностная энергия. Поверхностный слой жидкости по физико-химическим свойствам отличается от ее внутренних слоев. На каждую молекулу внутри жидкости равномерно действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул, поэтому силовое поле каждой молекулы внутри жидкости симметрично насыщено. Равнодействующая всех сил притяжения равна нулю. Иначе обстоит дело с молекулами, которые находятся в поверхностном слое жидкости. На них действуют силы притяжения только со стороны молекул, находящихся в нижней полусфере. Силы, действующие вне жидкости, ничтожно малы и ими можно пренебрегать. В результате этого равнодействующие молекулярных сил уже не равны нулю и направлены вниз.

Наличие у поверхностных молекул жидкости ненасыщенных, неиспользованных сил сцепления является источником избыточной поверхностной энергии, которая также стремится к уменьшению. На поверхности жидкости образуется как бы пленка, которая обладает поверхностным натяжением.

Для того чтобы увеличить поверхность жидкости, необходимо преодолеть силы поверхностного натяжения, т.е. затратить некоторое количество работы. Работа, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 служит мерой поверхностной энергии и называется поверхностным натяжением.

$$\sigma = \frac{E}{S} [\text{Н/м}] \quad (1.17).$$

4. Твердое агрегатное состояние

Твердое состояние характеризуется высокой степенью упорядоченности. Силы взаимодействия между частицами, составляющими твердое вещество (атомы, молекулы, ионы), велики, и благодаря этому твердое вещество обладает определенной формой, не изменяющейся при перенесении их из одного объема в другой. Существует две основные формы твердых веществ: кристаллическая и аморфная. Первая из них обладает большей степенью упорядоченности. Большей частью аморфные и кристаллические формы являются лишь различными состояниями одного и того же вещества. Таковы, например, кристалли-

ческий кварц и различные формы кремнезема. Перевод аморфной системы в кристаллическую можно осуществить, например длительным выдерживанием при высокой температуре или другими путями. Аморфные вещества отличаются от кристаллических прежде всего изотропностью. Изотропность характеризуется одинаковыми значениями данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. В отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную температуру плавления, при которой происходит скачкообразное изменение свойств, аморфное вещество характеризуется интервалом размягчения и непрерывным изменением свойств.

Некоторые вещества (как простые, так и сложные), могут существовать в нескольких кристаллических формах, называемыми полиморфными. Например, CaCO_3 образует в природе минералы кальцит и арагонит с одним и тем же химическим составом, но различным внутренним кристаллическим строением.

Многие вещества различного химического состава могут образовать кристаллы совершенно одинаковой формы и весьма близкие по внутренней структуре. Это явление называется изоморфизмом. Так, например, изоморфные ряды для некоторых веществ: CaCO_3 — MgCO_3 — MnCO_3 .

Существует 14 кристаллографических типов решеток. В большой степени тип кристаллической решетки определяется условиями плотной упаковки, соотношениями радиусов атомов данного соединения.

5. Вопросы и задачи

1. Охарактеризовать газообразное, жидкое и твердое состояния вещества.
2. Что такое идеальные и реальные газы? Написать уравнение Ван-дер-Ваальса. Каково в нем значение членов a/V^2 и b ?
3. Вычислите значение универсальной газовой постоянной по следующим данным: при температуре 15°C , давлении 10^5 Па, оксид азота (1) массой $1,323 \cdot 10^{-3}$ кг, молярная масса N_2O равна 44 кг/кмоль.

4. Вычислите давление (в паскалях), создаваемое двумя молями пара хлорбензола, занимающими объем 10 м^3 при 25°C . Используйте: а) уравнение состояния идеального газа; в) уравнение Ван-дер-Ваальса ($a = 25,43 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0,1453 \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Решение

- а) Используем уравнение состояния идеального газа:

$$PV = nRT, \text{ откуда}$$

$$P = nRT/V = 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^3 / 10,0 = 495000 \text{ Па.}$$

- в) Используем уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$P = nRT/V - nb - n^2 \cdot a/V^2 = 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^3 / 10 - 2 \cdot (0,1453) - 2^2 \cdot 25,43 / 10^2 = 405000 \text{ Па.}$$

5. Рассчитайте среднюю квадратичную скорость движения молекул водорода при 25°C .
6. Определите молекулярную массу газа при температуре 25°C , если средняя скорость движения молекул газа равна 482 м/с .
7. Определите поверхностное натяжение раствора серной кислоты ($\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$), объемом 3 см^3 , если число капель вытекающей из сталагмометра составляет 150, радиус круглого капилляра $0,2 \text{ см}$.
8. Длина диполя молекулы фтороводорода равна $4 \cdot 10^{-11} \text{ м}$. Вычислите ее дипольный момент в дебаях.
9. Рассчитайте средние скорости движения молекул: метана, пропана, бутана и октана. Постройте график зависимости скорости движения молекул этих газов от их молекулярной массы (на мм. бумаге). Не производя расчетов по полученной кривой определите скорости движения молекул следующих газов: этана, пентана, гексана и гептана.
10. Из прибора для определения вязкости растворов вытекает исследуемая жидкость через капилляр при давлении равной 101325 Па , за 12 секунд . Определите вязкость жидкости, если длина капилляра 30 см .

11. Чем отличаются кристаллические твердые тела от аморфных? Что такое полиморфизм и изоморфизм?
12. Вычислите массу 10 л углекислого газа при давлении 101325 Па и температуре 25°C.
13. Аргон находится в баллоне емкостью 20 л. при 25°C под давлением 5662,5 Па. Можно ли его считать идеальным? Рассчитайте имеющееся количество аргона в молях и килограммах. Каким уравнением состояния можно описать этот газ?
14. Рассчитайте, сколько диоксида углерода вмещается в баллоне емкостью 0,1 м³ при 20°C под давлением $5 \cdot 10^5$ Па.

Глава II. Основы химической термодинамики

1. Введение

Термодинамика – наука о взаимопревращениях различных форм энергии и законах этих превращений. Термодинамика базируется только на экспериментально обнаруженных объективных закономерностях, выраженных в двух основных началах термодинамики.

Термодинамика изучает:

1. переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;
2. энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы и зависимость их от условий протекания данных процессов;
3. возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в рассматриваемых условиях.

Необходимо отметить, что классическая термодинамика имеет следующие ограничения:

1. термодинамика не рассматривает внутреннее строение тел и механизм протекающих в них процессов;
2. классическая термодинамика изучает только макроскопические системы;
3. в термодинамике отсутствует понятие "время".

2. Основные термодинамические понятия

Термодинамическая система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды.

Гомогенная система – система, внутри которой нет поверхностей, разделяющих отличающиеся по свойствам части системы (фазы).

Гетерогенная система – система, внутри которой присутствуют поверхности, разделяющие отличающиеся по свойствам части системы.

Фаза – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам, отделённая от других частей системы видимыми поверхностями раздела.

Изолированная система – система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Закрытая система – система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом.

Открытая система – система, которая обменивается с окружающей средой и веществом, и энергией.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её *термодинамическое состояние*. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы – *параметры состояния*. Опытным путем установлено, что для однозначной ха-

рактические характеристики данной системы необходимо использовать некоторое число параметров, называемых *независимыми*; все остальные параметры рассматриваются как функции независимых параметров. В качестве независимых параметров состояния обычно выбирают параметры, поддающиеся непосредственному измерению, например температуру, давление, концентрацию и т.д. Всякое изменение термодинамического состояния системы (изменения хотя бы одного параметра состояния) есть *термодинамический процесс*.

Обратимый процесс – процесс, допускающий возможность возвращения системы в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

Равновесный процесс – процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний.

Энергия - мера способности системы совершать работу; общая качественная мера движения и взаимодействия материи. Энергия является неотъемлемым свойством материи. Различают *потенциальную энергию*, обусловленную положением тела в поле некоторых сил, и *кинетическую энергию*, обусловленную изменением положения тела в пространстве.

Внутренняя энергия системы – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему. Можно также определить внутреннюю энергию системы как её полную энергию за вычетом кинетической и потенциальной энергии системы как целого.

Формы перехода энергии от одной системы к другой могут быть разбиты на две группы. В первую группу входит только одна форма перехода движения путем хаотических столкновений молекул двух соприкасающихся тел, т.е. путём теплопроводности (и одновременно путём излучения). Мерой передаваемого таким способом движения является теплота. *Теплота есть форма передачи энергии путём неупорядоченного движения молекул*. Во вторую группу включаются различные формы перехода движения, общей чертой которых является перемещение масс, охватывающих очень большие

числа молекул (т.е. макроскопических масс), под действием каких-либо сил. Таковы поднятие тел в поле тяготения, переход некоторого количества электричества от большего электростатического потенциала к меньшему, расширение газа, находящегося под давлением и др. Общей мерой передаваемого такими способами движения является *работа – форма передачи энергии путём упорядоченного движения частиц*.

Теплота и работа характеризуют качественно и количественно две различные формы передачи движения от данной части материального мира к другой. Теплота и работа не могут содержаться в теле. Теплота и работа возникают только тогда, когда возникает процесс, и характеризуют только процесс. В статических условиях теплота и работа не существуют. Различие между теплотой и работой, принимаемое термодинамикой как исходное положение, и противопоставление теплоты работе имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул, т.к. для одной молекулы или для совокупности немногих молекул понятия теплоты и работы теряют смысл. Поэтому термодинамика рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул, т.е. так называемые макроскопические системы.

3. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой закон сохранения энергии, один из всеобщих законов природы (наряду с законами сохранения импульса, заряда и симметрии):

Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.

Первое начало термодинамики представляет собой постулат – оно не может быть доказано логическим путем или выведено из каких-либо более общих положений. Истинность этого постулата подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем еще некоторые формулировки первого начала термодинамики:

Полная энергия изолированной системы постоянна;

Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой Q , работой A и изменением внутренней энергии системы ΔU :

Изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил.

$$\Delta U = Q - A \quad (I1.1)$$

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (I1.2)$$

Уравнение (I1.1) является математической записью 1-го начала термодинамики для конечного, уравнение (I1.2) – для бесконечно малого изменения состояния системы.

Внутренняя энергия является функцией состояния; это означает, что изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2 и равно разности величин внутренней энергии U_2 и U_1 в этих состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (I1.3)$$

Следует отметить, что определить абсолютное значение внутренней энергии системы невозможно; термодинамику интересует лишь изменение внутренней энергии в ходе какого-либо процесса.

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики для определения работы, совершаемой системой при различных термодинамических процессах (мы будем рассматривать простейший случай – работу расширения идеального газа).

Изохорный процесс ($V = \text{const}$; $\Delta V = 0$).

Поскольку работа расширения равна произведению давления и изменения объема, для изохорного процесса получаем:

$$\Delta U = Q - A \quad (11.1)$$

$$A = P\Delta V = 0 \quad (11.4)$$

$$\Delta U = Q_v \quad (11.5)$$

Изотермический процесс ($T = \text{const}$).

Из уравнения состояния одного моля идеального газа получаем:

$$P = \frac{RT}{V} \quad (11.6)$$

Отсюда:

$$\delta A = PdV = RT \frac{dV}{V} \quad (11.7)$$

Проинтегрировав выражение (11.7) от V_1 до V_2 , получим

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (11.8)$$

Изобарный процесс ($P = \text{const}$).

$$A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P\Delta V = R(T_2 - T_1) \quad (11.9)$$

Подставляя полученные выражения для работы различных процессов в уравнение (11.1), для тепловых эффектов этих процессов получим:

$$Q_v = \Delta U \quad (11.10)$$

$$Q_T = A = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (11.11)$$

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V \quad (11.12)$$

В уравнении (I1.12) сгруппируем переменные с одинаковыми индексами. Получаем:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) \quad (I1.13)$$

Введем новую функцию состояния системы – энтальпию **H**, тождественно равную сумме внутренней энергии и произведения давления на объем:

$$H \equiv U + PV$$

Тогда выражение (I1.13) преобразуется к следующему виду:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (I1.14)$$

Т.о., тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.

Адиабатический процесс ($Q = 0$).

При адиабатическом процессе работа расширения совершается за счёт уменьшения внутренней энергии газа:

$$A = -\int_1^2 dU = \int_{T_2}^{T_1} C_v dT \quad (I1.15)$$

В случае если C_v не зависит от температуры (что справедливо для многих реальных газов), работа, произведённая газом при его адиабатическом расширении, прямо пропорциональна разности температур:

$$A = -C_v \Delta T \quad (I1.16)$$

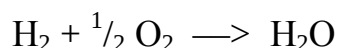
4. Приложения первого начала термодинамики к химическим процессам

Как известно, большинство химических реакций сопровождаются выделением (*экзотермические реакции*) либо поглощением (*эндотермические реак-*

ции) теплоты. Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе реакции. Тепловой эффект относят, как правило, к числу молей прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



и тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики – термохимии. Определим некоторые понятия термохимии.

Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв}} \quad (11.17)$$

Поскольку $\Delta H_{\text{кр.реш.}}$ всегда положительно (на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию), а $\Delta H_{\text{сольв}}$ всегда отрицательно, знак $\Delta H_{\text{раств}}$ определяется соотношением абсолютных величин $\Delta H_{\text{кр.реш.}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}$:

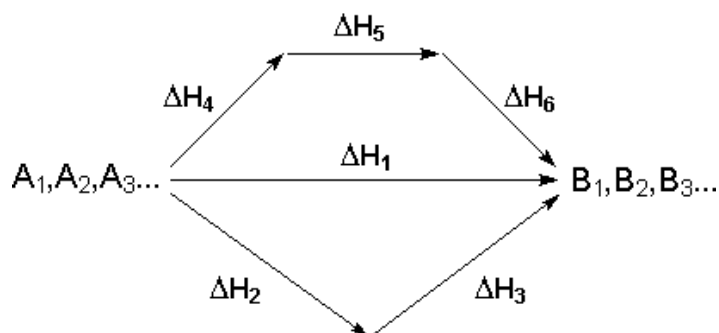
$$\Delta H_{\text{раств}} = |\Delta H_{\text{кр.реш.}}| - |\Delta H_{\text{сольв}}| \quad (11,18)$$

Основным законом термохимии является закон Гесса, являющийся частным случаем первого начала термодинамики:

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

Выше было показано, что изменение энтальпии ΔH (тепловой эффект изобарного процесса Q_p) и изменение внутренней энергии ΔU (тепловой эффект изохорного процесса Q_v) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3...$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3...$, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:



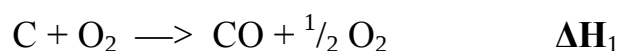
Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \quad (11.19)$$

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В термохимических расчетах обычно используют ряд следствий из закона Гесса:

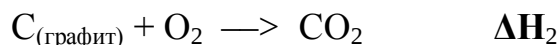
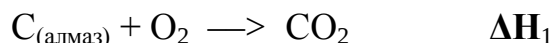
1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (закон Лавуазье – Лапласа).

2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



$$\Delta \mathbf{H}_3 = \Delta \mathbf{H}_2 - \Delta \mathbf{H}_1 \quad (1\text{I.20})$$

3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.



$$\Delta \mathbf{H}_3 = \Delta \mathbf{H}_1 - \Delta \mathbf{H}_2 \quad (1\text{I.21})$$

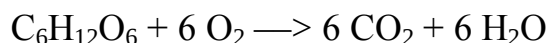
4. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta \mathbf{H} = \sum (\nu_i \Delta \mathbf{H}_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta \mathbf{H}_{\text{обр}})_{\text{исх}} \quad (1\text{I.22})$$

5. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta \mathbf{H} = \sum (\nu_i \Delta \mathbf{H}_{\text{гор}})_{\text{исх}} - \sum (\nu_i \Delta \mathbf{H}_{\text{гор}})_{\text{прод}} \quad (1\text{I.23})$$

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплота образования кислорода по определению равна нулю):



$$\Delta H = [6\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]$$

Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому табличные значения теплот различных процессов принято относить к стандартному состоянию – температуре 298 К и давлению 101325 Па (760 мм. рт. ст.; 1 атм.); величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами и обозначают ΔH°_{298} и ΔU°_{298} соответственно.

5. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Закон Кирхгоффа

В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция. Влиянием давления на ΔH и ΔU реакции обычно пренебрегают. Влияние температуры на величины тепловых эффектов описывает закон Кирхгоффа:

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

Продифференцируем ΔH и ΔU по температуре при постоянных давлении и температуре соответственно:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial H_1}{\partial T}\right)_p \quad (11.24)$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta U)}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial U_1}{\partial T}\right)_v \quad (11.25)$$

Производные энтальпии и внутренней энергии системы по температуре есть теплоемкости системы в изобарных и изохорных условиях C_p и C_v соответственно:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p = C_{p,i} \quad (11.26)$$

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_v = C_{v,i} \quad (11.27)$$

Подставив выражения (11.24, 11.25) в (11.22, 11.23), получаем математическую запись закона Кирхгоффа:

$$\left(\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T}\right)_p = C_{p,2} - C_{p,1} = \Delta C_p \quad (11.28)$$

$$\left(\frac{\partial (\Delta U)}{\partial T}\right)_v = C_{v,2} - C_{v,1} = \Delta C_v \quad (11.29)$$

Для химического процесса изменение теплоемкости задается изменением состава системы и рассчитывается следующим образом:

$$\Delta C_p = \sum (\nu_i C_{p,i})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i C_{p,i})_{\text{исх}} \quad (11.30)$$

$$\Delta C_v = \sum (\nu_i C_{v,i})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i C_{v,i})_{\text{исх}} \quad (11.31)$$

Если проинтегрировать выражения (11.26, 11.27) от $T = T_1$ до $T = T_2$, считая ΔC_p (ΔC_v) не зависящим от температуры, получим интегральную форму закона Кирхгоффа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) \quad (11.32)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_v (T_2 - T_1) \quad (11.33)$$

Поскольку обычно известны табличные значения стандартных тепловых эффектов ΔH°_{298} и ΔU°_{298} , преобразуем выражения (11.30, 11.31):

$$\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_P (T - 298) \quad (11.34)$$

$$\Delta U^{\circ}_T = \Delta U^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_V (T - 298) \quad (11.35)$$

При расчете изменения теплового эффекта реакции в большом интервале температур необходимо учитывать зависимость теплоёмкости от температуры, которая выражается степенным рядом коэффициенты а, б, с приве-

$$C^{\circ}_P = aT + bT^2 + cT^3 \quad (11.36)$$

дены в справочниках.

6. Второе начала термодинамики. Энтропия.

Первое начало термодинамики утверждает, что при превращении одной формы энергии в другую полная энергия системы не изменяется, однако не указывает никаких ограничений относительно возможности этого процесса. Поэтому первое начало термодинамики позволяет рассчитать энергетический эффект процесса, однако не дает ответа на вопросы о том, будет ли процесс протекать самопроизвольно, о направлении и глубине протекания процесса.

Самопроизвольный процесс – процесс, который может протекать без затраты работы извне, причем в результате может быть получена работа в количестве, пропорциональном произошедшему изменению состояния системы. Самопроизвольный процесс может протекать или *обратимо*, или *необратимо*. Хотя определение обратимого процесса уже приводилось, следует подробнее рассмотреть это понятие. Чтобы самопроизвольный процесс протекал обратимо, необходимо приложить извне такое сопротивление, чтобы переход был очень медленным и при бесконечно малом изменении противодействующей силы процесс мог пойти в обратном направлении. В случае обратимо происходящего изменения состояния системы производится максимальное количество работы. Всякий реальный процесс в какой-то степени является необратимым, и получаемая работа меньше максимально возможного теоретического количества.

Вынужденный процесс – процесс, для протекания которого требуется затрата работы извне в количестве, пропорциональном производимому изменению состояния системы.

Второе начало термодинамики дает возможность определить, какой из процессов будет протекать самопроизвольно, какое количество работы может быть при этом получено, каков предел самопроизвольного течения процесса. Далее, второе начало термодинамики дает возможность определить, какими должны быть условия, чтобы нужный процесс протекал в необходимом направлении и в требуемой степени, что особенно важно для решения различных задач прикладного характера. Подобно первому, второе начало термодинамики выведено непосредственно из опыта. В то же время второе начало термодинамики имеет ограниченную область применения: оно применимо лишь к макроскопическим системам. Формулировки второго начала термодинамики:

Теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому.

Невозможен процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты в работу.

Невозможно построить машину, все действия которой сводились бы к производству работы за счет охлаждения теплового источника (вечный двигатель второго рода).

Рассмотрим работу тепловой машины, т.е. машины, производящей работу за счет теплоты, поглощаемой от какого-либо тела, называемого нагревателем (рис. 2.). Нагреватель с температурой T_1 передает теплоту Q_1 рабочему телу, например, идеальному газу, совершающему работу расширения A ; чтобы вернуться в исходное состояние, рабочее тело должно передать телу, имеющему более низкую температуру T_2 (холодильнику), некоторое количество теплоты Q_2 , причем

$$A = Q_1 - Q_2 \quad (11.37)$$

Отношение работы A , совершенной тепловой машиной, к количеству теплоты Q_1 , полученному от нагревателя, называется термодинамическим коэффициентом полезного действия (КПД) машины η :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (11.38)$$

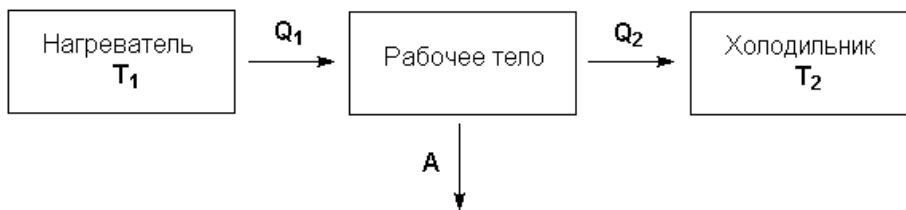


Рис. 2 Схема тепловой машины

Для получения математического выражения второго начала термодинамики рассмотрим работу идеальной тепловой машины (машины, обратимо работающей без трения и потерь тепла; рабочее тело – идеальный газ). Работа машины основана на принципе обратимого циклического процесса – термодинамического цикла Карно (рис. 3).

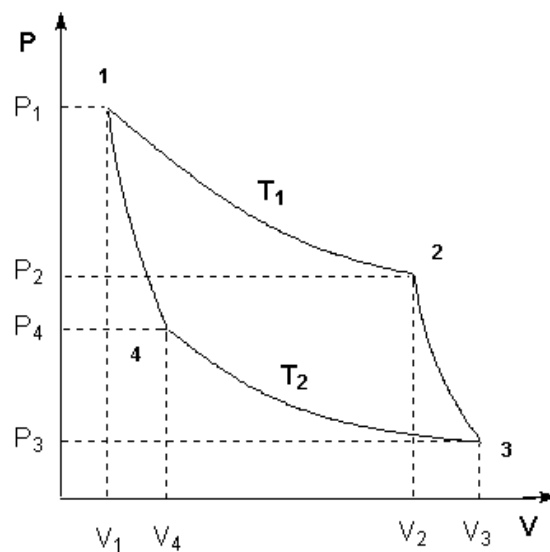


Рис. 3 Цикл Карно.

Запишем выражения для работы на всех участках цикла:

Участок 1 – 2: *Изотермическое расширение.*

$$A_1 = Q_1 = RT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (1I.40)$$

Участок 2 – 3: *Адиабатическое расширение.*

$$A_2 = -\Delta U = C_V (T_1 - T_2) \quad (1I.41)$$

Участок 3 – 4: *Изотермическое сжатие.*

$$A_3 = -Q_2 = RT \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) \quad (1I.42)$$

Участок 4 – 1: *Адиабатическое сжатие.*

$$A_4 = -\Delta U = C_V (T_2 - T_1) \quad (1I.43)$$

Общая работа в цикле равна сумме работ на всех участках:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad (1I.44)$$

Проведя ряд несложных преобразований, получим для КПД идеальной тепловой машины, работающей по циклу Карно:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1I.45)$$

Т.о., максимальный КПД тепловой машины не зависит от природы рабочего тела, а определяется только разностью температур нагревателя и холодильника. Очевидно, что *без перепада температур превращение теплоты в работу невозможно*. Полученное выражение справедливо для тепловой машины, обратимо работающей по любому циклу, поскольку любой цикл можно разбить на множество бесконечно малых циклов Карно.

Для необратимо работающей тепловой машины уравнение (1I.41) преобразуется в неравенство:

$$\eta < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1I.46)$$

Для общего случая можем записать:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1I.47)$$

На основе анализа работы идеальной тепловой машины Карно можно сделать следующий вывод, являющийся также одной из формулировок второго начала термодинамики:

Любая форма энергии может полностью перейти в теплоту, но теплота преобразуется в другие формы энергии лишь частично.

Т.о., можно условно принять, что внутренняя энергии системы состоит из двух составляющих: "свободной" X и "связанной" Y энергий, причем "свободная" энергия может быть переведена в работу, а "связанная" энергия может перейти только в теплоту.

$$U = X + Y \quad (1I.48)$$

Величина связанной энергии тем больше, чем меньше разность температур, и при $T = \text{const}$ тепловая машина не может производить работу. Мерой связанной энергии является новая термодинамическая функция состояния, называемая *энтропией*.

Введем определение энтропии, основываясь на цикле Карно. Преобразуем выражение (1I.41) к следующему виду:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1I.49)$$

Отсюда получаем, что для обратимого цикла Карно отношение количества теплоты к температуре, при которой теплота передана системе (т.н. приведенная теплота) есть величина постоянная:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (1I.50)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1I.51)$$

Это верно для любого обратимого циклического процесса, т.к. его можно представить в виде суммы элементарных циклов Карно, для каждого из которых

$$\frac{\delta Q_i}{T_i} - \frac{\delta Q_{i+1}}{T_{i+1}} = 0 \quad (11.52)$$

Т.о., алгебраическая сумма приведённых теплот для произвольного обратимого цикла равна нулю:

$$\sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) = 0 \quad (11.53)$$

Выражение (11.49) для любого цикла может быть заменено интегралом по замкнутому контуру:

$$\sum \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right) = \oint dS = 0 \quad (11.54)$$

Если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции состояния; эта функция состояния есть *энтропия* S :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (11.55)$$

Выражение (11.51) является определением новой функции состояния – энтропии и математической записью второго начала термодинамики для обратимых процессов. Если система обратимо переходит из состояния 1 в состояние 2, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (11.56)$$

Подставляя (11.51, 11.52) в выражения для первого начала термодинамики (11.1, 11.2) получим совместное аналитическое выражение двух начал термодинамики для обратимых процессов:

$$dU = TdS - \delta A \quad (11.57)$$

$$\Delta U = T\Delta S - A \quad (11.58)$$

Для необратимых процессов можно записать неравенства:

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (11.59)$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (11.60)$$

$$\delta A < TdS - dU \quad (11.61)$$

Т.о., как следует из (11.57), работа обратимого процесса всегда больше, чем того же процесса, проводимого необратимо. Если рассматривать изолированную систему ($\delta Q = 0$), то легко показать, что для обратимого процесса $dS = 0$, а для самопроизвольного необратимого процесса $dS > 0$.

В изолированных системах самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии.

Энтропия изолированной системы не может самопроизвольно убывать.

Оба этих вывода также являются формулировками второго начала термодинамики.

Статистическая интерпретация энтропии

Классическая термодинамика рассматривает происходящие процессы безотносительно к внутреннему строению системы; поэтому в рамках классической термодинамики показать физический смысл энтропии невозможно. Для решения этой проблемы Л.Больцманом в теорию теплоты были введены статистические представления. Каждому состоянию системы приписывается термодинамическая вероятность (определяемая как число микросостояний, составляющих данное макросостояние системы), тем большая, чем более неупорядоченным или неопределенным является это состояние. Т.о., энтропия

есть функция состояния, описывающая степень неупорядоченности системы. Количественная связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W выражается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W \quad (11.62)$$

С точки зрения статистической термодинамики второе начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Статистическое толкование второго начала термодинамики придает энтропии конкретный физический смысл меры термодинамической вероятности состояния системы.

7. Третье начала термодинамики

Ранее мы показали, что внутреннюю энергию системы можно условно представить в виде суммы двух величин "свободной" и "связанной" энергии. Возможность рассчитать величину "свободной" энергии, т.е. той части внутренней энергии системы, которую можно превратить в работу, дает тепловая теорема Нернста, называемая также третьим началом термодинамики.

Основные положения тепловой теоремы заключаются в следующем:

1. *При абсолютном нуле температуры свободная энергия X равна теплоте процесса.*

$$X_0 = Q_0 \quad (11.63)$$

2. *При температурах, близких к абсолютному нулю, теплоемкость системы равна нулю.*

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dX}{dT} = 0 \quad (11.64)$$

Одной из формулировок третьего начала термодинамики является также постулат Планка:

Энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле температуры равна нулю.

Строго говоря, тепловая теорема Нернста и постулат Планка являются следствиями из второго начала термодинамики; но независимо от этого они имеют очень большое значение, позволяя рассчитывать абсолютную энтропию системы и, следовательно, величину свободной энергии системы.

Расчет абсолютной энтропии

Рассчитаем изменение энтропии некоторой системы при нагревании её от абсолютного нуля до температуры T при постоянном давлении. Из первого и второго начал термодинамики имеем:

$$\delta Q_p = C_p dT \quad (11.65)$$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} \quad (11.66)$$

Отсюда:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = C_p d \ln T \quad (11.67)$$

Учитывая, что $S_{T=0} = 0$, получим:

$$S_T = \int_0^T C_p d \ln T \quad (11.68)$$

При $T = 0$ любое вещество может находиться только в твердом состоянии. При нагревании вещества возможен его переход в жидкое и затем в газообразное состояние; для фазовых переходов, происходящих в изобарно-изотермических условиях, изменение энтропии равно приведенной теплоте фазового перехода:

$$\Delta S_{\text{фп}} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}}} \quad (11.69)$$

Таким образом, нагревание вещества без фазовых переходов сопровождается непрерывным ростом энтропии; при фазовом переходе происходит скачкообразное изменение энтропии. Графическая зависимость энтропии вещества от температуры приведена на рисунке 4.

Учитывая это, рассчитать абсолютную энтропию любого вещества при любой температуре можно следующим образом:

$$S_T = \int_0^{T_{пл}} C_{p,тв} d \ln T + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_{p,ж} d \ln T + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T C_{p,гз} d \ln T \quad (I.70)$$

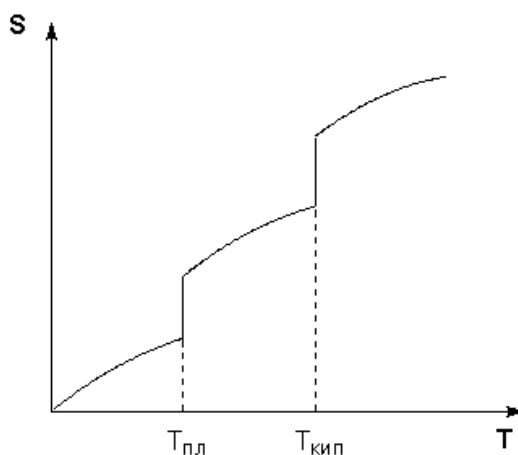


Рис. 4. Зависимость энтропии вещества от температуры.

Поскольку энтропия есть функция состояния, изменение энтропии в ходе химического процесса определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции; оно может быть рассчитано по уравнению (1I.67):

$$\Delta S = \sum (v_i S_i)_{\text{прод}} - \sum (v_i S_i)_{\text{исх}} \quad (1I.71)$$

Для многих веществ величины абсолютной энтропии в стандартных условиях приведены в справочной литературе.

8, Термодинамические потенциалы

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса лишь для наиболее простых систем — изолированных. На практике же большей частью приходится иметь дело с

системами, взаимодействующими с окружающей средой. Для характеристики процессов, протекающих в закрытых системах, были введены новые термодинамические функции состояния: *изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса)* и *изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца)*.

Поведение всякой термодинамической системы в общем случае определяется одновременным действием двух факторов – энтальпийного, отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и энтропийного, отражающего противоположную тенденцию – стремление системы к максимальной неупорядоченности. Если для изолированных систем ($\Delta H = 0$) направление и предел самопроизвольного протекания процесса однозначно определяется величиной изменения энтропии системы ΔS , а для систем, находящихся при температурах, близких к абсолютному нулю ($S = 0$ либо $S = \text{const}$) критерием направленности самопроизвольного процесса является изменение энтальпии ΔH , то для закрытых систем при температурах, не равных нулю, необходимо одновременно учитывать оба фактора. Направлением и пределом самопроизвольного протекания процесса в любых системах определяет более общий принцип минимума свободной энергии:

Самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

Для закрытых систем, находящихся в изобарно-изотермических либо изохорно-изотермических условиях свободная энергия принимает вид изобарно-изотермического либо изохорно-изотермического потенциалов (т.н. свободная энергия Гиббса и Гельмгольца соответственно). Данные функции называют иногда просто термодинамическими потенциалами, что не вполне строго, поскольку термодинамическими потенциалами являются также

внутренняя энергия (изохорно-изэнтропный) и энтальпия (изобарно-изэнтропный потенциал).

Рассмотрим закрытую систему, в которой осуществляется равновесный процесс при постоянных температуре и объеме. Выразим работу данного процесса, которую обозначим $A_{\max}$ (поскольку работа процесса, проводимого равновесно, максимальна), из уравнений (1I.53, 1I.54):

$$dA_{\max} = TdS - dU \quad (1I.72)$$

$$A_{\max} = T\Delta S - \Delta U \quad (1I.73)$$

Преобразуем выражение (1I.69), сгруппировав члены с одинаковыми индексами:

$$A_{\max} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2) \quad (1I.74)$$

Введя обозначение:

$$F \equiv U - TS \quad (1I.75)$$

получаем:

$$A_{\max} = F_1 - F_2 = -\Delta F \quad (1I.76)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1I.77)$$

Функция $F \equiv U - TS$ есть изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия Гельмгольца), определяющий направление и предел самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе, находящейся в изохорно-изотермических условиях.

Закрытую систему, находящуюся в изобарно-изотермических условиях, характеризует изобарно-изотермический потенциал G :

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (1I.78)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1I.79)$$

Поскольку $-\Delta F = A_{\max}$, можно записать:

$$-\Delta G = A_{\max} - P\Delta V = A'_{\max} \quad (1I.80)$$

Величину $A'_{\max}$ называют *максимальной полезной работой* (максимальная работа за вычетом работы расширения). Основываясь на принципе минимума свободной энергии, можно сформулировать условия самопроизвольного протекания процесса в закрытых системах.

Условия самопроизвольного протекания процессов в закрытых системах:

Изобарно-изотермические ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G < 0, \quad dG < 0$$

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F < 0, \quad dF < 0$$

Процессы, которые сопровождаются увеличением термодинамических потенциалов, протекают лишь при совершении работы извне над системой. В химии наиболее часто используется изобарно-изотермический потенциал, поскольку большинство химических (и биологических) процессов происходят при постоянном давлении. Для химических процессов величину ΔG можно рассчитать, зная ΔH и ΔS процесса, по уравнению (1I.75), либо пользуясь таблицами стандартных термодинамических потенциалов образования веществ $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$; в этом случае ΔG° реакции рассчитывается аналогично ΔH° по уравнению (1I.77):

$$\Delta G^\circ = \sum (\nu_i \Delta G^\circ_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta G^\circ_{\text{обр}})_{\text{исх}} \quad (1I.81)$$

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химической любой реакции ΔG°_{298} есть мера химического сродства исходных веществ. Основываясь на уравнении (1I.75), можно оценить вклад энтальпийного и энтропийного факторов в величину ΔG и сделать не-

которые обобщающие заключения о возможности самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин ΔH и ΔS .

1. Экзотермические реакции; $\Delta H < 0$.

а) Если $\Delta S > 0$, то ΔG всегда отрицательно; экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда протекают самопроизвольно.

б) Если $\Delta S < 0$, реакция будет идти самопроизвольно при $\Delta H > T\Delta S$ (низкие температуры).

2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$.

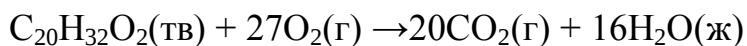
а) Если $\Delta S > 0$, процесс будет самопроизвольным при $\Delta H < T\Delta S$ (высокие температуры).

б) Если $\Delta S < 0$, то ΔG всегда положительно; самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

9. Вопросы и задачи

1. Дайте определение основным термодинамическим понятиям.
2. Сформулируйте первое начала термодинамики.
3. Сформулируйте закон Гесса и перечислите его основные следствия.
4. В чем заключается термодинамический и статистический смысл энтропии?
5. Какими уравнениями связаны термодинамические функции состояния системы U , S , G , H и F ?
6. Как определяют максимальный КПД тепловой машины?
7. Калориметрическая ценность пищевых продуктов (энтальпия сгорания единицы массы пищевых продуктов) может быть определена измерением теплоты, выделяющейся при горении взвешенного образца пищи при условии постоянства объема в калориметрической

бомбе. Выделяющееся тепло при полном сгорании 1 г. ($3 \cdot 10^{-3}$ моля) куриного жира в этих условиях ($V = \text{const}$) составляет 10 ккал при 37°C и постоянном давлении, то есть стандартную теплоту сгорания куриного жира ($\text{кал} \cdot 2^{-1}$) при 37°C . Реакция может быть представлена уравнением:



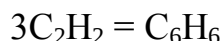
Решение

Для определения стандартной теплоты сгорания куриного жира воспользуемся уравнением связывающим Q_v и Q_p , т. е.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_T RT; \quad \Delta n = [20(\text{CO}_2) - 27(\text{O}_2)] = -7$$

$$\Delta H = -10000 + (20 - 27) \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,987 \cdot 310,2 = -10000 - 12,9 = -10012,9 \text{ кал. } (-41893,9 \text{ Дж})$$

8. Определите тепловой эффект ΔH реакции



При 75°C , зная, что при 17°C $\Delta H = -550200$ кДж/моль, а средние молярные изобарные теплоемкости ацетилена и бензола в этом интервале температур соответственно равны $43,86$ Дж/моль $\cdot$ К и 134 Дж/моль $\cdot$ К.

Решение

Пользуясь уравнением Кирхгофа, определяем:

$$\Delta C_p = C_2 - C_1$$

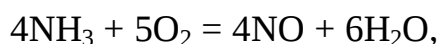
$$\Delta C_p = 134 - 3 \cdot 43,86 = 134 - 131,58 = 2,43 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Далее применив уравнение

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p(T - T_1), \text{ получаем:}$$

$$\Delta H_{75}^0 = -550200 + 2,43(75 - 17) = -548796,38 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

9. Вычислите тепловой эффект газовой реакции



Если стандартные теплоты образования веществ равны:

$$\Delta H_{298}(\text{NH}_3) = -46 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}(\text{NO}) = 90 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -242 \text{ кДж/моль}$$

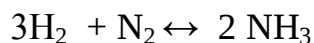
$$\Delta H_{298}(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль}$$

10. Вычислите изменение энтропии плавления льда при 273,16 К, если поглощается теплота в количестве 6009,48 Дж/моль (молярная теплота плавления).

11. Вычислите изменение энтропии при плавлении 10 г. Воды.

Удельная теплота плавления q равна 19,2 Дж/г.

12. Определите изменение свободной энергии (ΔG_p) реакции



при температуре 25°C, если

$$\Delta H_{298}(\text{NH}_3) = -46,19 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}(\text{H}_2) = 0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}(\text{N}_2) = 0 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta S_{298}(\text{NH}_3) = 192,5 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}; \quad \Delta S_{298}(\text{H}_2) = 191,49 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K};$$

$$\Delta S_{298}(\text{N}_2) = 130,59 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}.$$

13. Стандартная теплота образования жидкого бензола $\Delta H_{298}(\text{C}_6\text{H}_6) = 49 \text{ кДж/моль}$.

Составьте полное термохимическое уравнение соответствующей реакции.

14. Для реакции



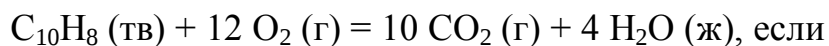
Определить тепловой эффект реакции при стандартных условиях, если

$$\Delta H_{298}(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{ж}) = -484,2 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}(\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}(\text{CO}_2) = -394 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -268 \text{ кДж/моль}.$$

15. Стандартная энтальпия сгорания ΔH_{298} твердого нафталина (C_{10}H_8) равна 5172720 кДж/моль.

Продукты сгорания CO_2 (г) и H_2O (ж)

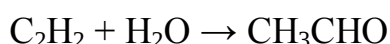


$$\Delta H_{298} (\text{O}_2) = 0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{298} (\text{CO}_2) = - 395018 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298} (\text{H}_2\text{O}) = - 286933 \text{ кДж/моль}.$$

Определите стандартную энтальпию образования нафталина при 298 К. Теплота испарения твердого нафталина 230,24 кДж.

16. Вычислите изменение свободной энергии получения уксусного альдегида (ΔG_p):



Из данных стандартных энтропии образования веществ:

$$\Delta S^0 \text{C}_2\text{H}_2 (\text{г}) = 210 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}; \quad \Delta S^0 \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = - 238,09 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta S^0 \text{CH}_3\text{CHO} (\text{ж}) = - 134,23 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

Глава I I I. Химическое и фазовое равновесие

1. Введение

Как было показано выше, протекание самопроизвольного процесса в термодинамической системе сопровождается уменьшением свободной энергии системы ($dG < 0$, $dF < 0$). Очевидно, что рано или поздно (напомним, что понятие "время" в термодинамике отсутствует) система достигнет минимума свободной энергии. Условием минимума некоторой функции $Y = f(x)$ является равенство нулю первой производной и положительный знак второй производной: $dY = 0$; $d^2Y > 0$. Таким образом, *условием термодинамического равновесия в закрытой системе является минимальное значение соответствующего термодинамического потенциала:*

Изобарно-изотермические ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta G = 0 \quad dG = 0, \quad d^2G > 0$$

Изохорно-изотермические ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$):

$$\Delta F = 0 \quad dF = 0, \quad d^2F > 0$$

Состояние системы с минимальной свободной энергией есть состояние термодинамического равновесия:

Термодинамическим равновесием называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянстве внешних условий не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена каким-либо внешним процессом.

Учение о равновесных состояниях – один из разделов термодинамики. Далее мы будем рассматривать частный случай термодинамического равновесного состояния – химическое равновесие. Как известно, многие химические реакции являются обратимыми, т.е. могут одновременно протекать в обоих направлениях – прямом и обратном. Если проводить обратимую реакцию в закрытой системе, то через некоторое время система придет в состояние химического равновесия – концентрации всех реагирующих веществ перестанут изменяться во времени. Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса; химическое равновесие является *динамическим*, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Химическое равновесие является *подвижным* – всякое бесконечно малое внешнее воздействие на равновесную систему вызывает бесконечно малое изменение состояния системы; по прекращении внешнего воздействия система возвращается в исходное состояние. Ещё одним важным свойством химического равновесия является то, что система может самопроизвольно прийти в состояние равновесия с двух противоположных сторон. Иначе говоря, любое состояние, смежное с равновесным, является менее устойчивым, и переход в него из состояния равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

2. Константа равновесия и ее выражение через равновесные концентрации, парциальные давления или мольные доли реагирующих веществ.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концентрации C , парциальные давления P или мольные доли X реагирующих веществ. Для некоторой реакции



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_c = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} \quad (11I.1)$$

$$K_p = \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (11I.2)$$

$$K_x = \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b} \quad (11I.3)$$

Константа равновесия есть характерная величина для каждой обратимой химической реакции; величина константы равновесия зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Выражение для константы равновесия для элементарной обратимой реакции может быть выведено из кинетических представлений.

Рассмотрим процесс установления равновесия в системе, в которой в начальный момент времени присутствуют только исходные вещества А и В. Скорость прямой реакции V_1 в этот момент максимальна, а скорость обратной V_2 равна нулю:

$$V_1 = k_1 C_A^a C_B^b \quad (11I.4)$$

$$V_2 = k_2 C_M^m C_N^n \quad (11I.5)$$

По мере уменьшения концентрации исходных веществ растет концентрация продуктов реакции; соответственно, скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции увеличивается. Очевидно, что через некоторое время скорости прямой и обратной реакции сравняются, после чего концентрации реагирующих веществ перестанут изменяться, т.е. установится химическое равновесие.

Приняв, что $V_1 = V_2$, можно записать:

$$k_1 C_A^a C_B^b = k_2 C_M^m C_N^n \quad (11I.6)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = K_c \quad (11I.7)$$

Т.о., константа равновесия есть отношение констант скорости прямой и обратной реакции. Отсюда вытекает физический смысл константы равновесия: она показывает, во сколько раз скорость прямой реакции больше скорости обратной при данной температуре и концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

3. Химический потенциал. Изотерма химической реакции

Теперь рассмотрим (с некоторыми упрощениями) более строгий термодинамический вывод выражения для константы равновесия. Для этого необходимо ввести понятие *химический потенциал*. Очевидно, что величина свободной энергии системы будет зависеть как от внешних условий (Т, Р или V), так и от природы и количества веществ, составляющих систему. В случае, если состав системы изменяется во времени (т.е. в системе протекает химическая реакция), необходимо учесть влияние изменения состава на величину свободной энергии системы. Введем в некоторую систему бесконечно малое количество dn_i молей i -го компонента; это вызовет бесконечно малое изменение термодинамического потенциала системы. Отношение бесконечно малого изменения величины свободной энергии системы к бесконечно

малому количеству компонента, внесенному в систему, есть химический потенциал μ_i данного компонента в системе:

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P, T, j \neq i} \quad (11I.8)$$

$$\mu_i = \left(\frac{dF_i}{dn_i} \right)_{V, T, j \neq i} \quad (11I.9)$$

Химический потенциал компонента связан с его парциальным давлением или концентрацией следующими соотношениями:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \quad (11I.10)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i \quad (11I.11)$$

Здесь μ_i° – стандартный химический потенциал компонента ($P_i = 1$ атм., $C_i = 1$ моль/л.). Очевидно, что изменение свободной энергии системы можно связать с изменением состава системы следующим образом:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i \quad (11I.12)$$

$$dF = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots = \sum \mu_i dn_i \quad (11I.13)$$

Поскольку условием равновесия является минимум свободной энергии системы ($dG = 0$, $dF = 0$), можно записать:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (11I.14)$$

В закрытой системе изменение числа молей одного компонента сопровождается эквивалентным изменением числа молей остальных компонентов; т.е., для приведенной выше химической реакции имеет место соотношение:

$$\frac{dn_A}{a} = \frac{dn_B}{b} = \frac{dn_M}{m} = \frac{dn_N}{n} \quad (11I.15)$$

Отсюда можно получить следующее условие химического равновесия в закрытой системе:

$$a\mu_A + b\mu_B = m\mu_M + n\mu_N \quad (11I.16)$$

В общем виде условие химического равновесия можно записать следующим образом:

$$\sum n_i \mu_i = 0 \quad (11I.17)$$

Выражение (11I.15) носит название уравнения Гиббса – Дюгема. Подставив в него зависимость химического потенциала от концентрации, получаем:

$$\sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_i^\circ + RT \sum n_i \ln C_i = \sum n_i \mu_i^\circ + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} \quad (11I.18)$$

Поскольку $\sum n_i \mu_i = \Delta F$, а $\sum n_i \mu_i^\circ = \Delta F^\circ$, получаем:

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} \quad (11I.19)$$

Для изобарно-изотермического процесса аналогичным образом можно получить:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} \quad (11I.20)$$

Полученные нами выражения (11I.19, 11I.20) есть *изотерма химической реакции*. Если система находится в состоянии химического равновесия, то изменение термодинамического потенциала равно нулю; получаем:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = -RT \ln K_C \quad (11I.21)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = -RT \ln K_P \quad (11I.22)$$

Здесь c_i и p_i – *равновесные* концентрации и парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции (в отличие от неравновесных C_i и P_i в уравнениях 11I.21, 11I.22).

Поскольку для каждой химической реакции стандартное изменение термодинамического потенциала ΔF° и ΔG° есть строго определенная величина, то произведение равновесных парциальных давлений (концентраций), возведенных в степень, равную стехиометрическому коэффициенту при данном веществе в уравнении химической реакции (стехиометрические коэффициенты при исходных веществах принято считать отрицательными) есть некоторая константа, называемая константой равновесия. Уравнения (11I.21, 11I.22) показывают связь константы равновесия со стандартным изменением свободной энергии в ходе реакции. Уравнение изотермы химической реакции связывает величины реальных концентраций (давлений) реагентов в системе, стандартного изменения термодинамического потенциала в ходе реакции и изменения термодинамического потенциала при переходе из данного состояния системы в равновесное. Знак ΔG (ΔF) определяет возможность самопроизвольного протекания процесса в системе. При этом ΔG° (ΔF°) равно изменению свободной энергии системы при переходе из стандартного состояния ($P_i = 1$ атм., $C_i = 1$ моль/л) в равновесное. Уравнение изотермы химической реакции позволяет рассчитать величину ΔG (ΔF) при переходе из любого состояния системы в равновесное, т.е. ответить на вопрос, будет ли химическая реакция протекать самопроизвольно при данных концентрациях C_i (давлениях P_i) реагентов:

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} = RT \ln \frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} - RT \ln K_c \quad (11I.23)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} - RT \ln K_p \quad (11I.24)$$

Если изменение термодинамического потенциала меньше нуля, процесс в данных условиях будет протекать самопроизвольно.

4. Влияние внешних условий на химическое равновесие

При постоянстве внешних условий система может находиться в состоянии равновесия сколь угодно долго. Если изменить эти условия (т.е. оказать на систему какое-либо внешнее воздействие), равновесие нарушается; в системе возникает самопроизвольный процесс, который продолжается до тех пор, пока система опять не достигнет состояния равновесия (уже при новых условиях). Рассмотрим, как влияют на положение равновесия некоторые факторы.

Влияние давления и концентрации

Рассмотрим несколько возможных случаев смещения равновесия.

1. В систему добавлено исходное вещество. В этом случае

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} < K_C; \quad \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} < K_P;$$

По уравнению изотермы химической реакции (11I.23, 11I.24) получаем: $\Delta F < 0$; $\Delta G < 0$. В системе возникнет самопроизвольный химический процесс, направленный в сторону расходования исходных веществ и образования продуктов реакции (химическое равновесие смещается вправо).

2. В систему добавлен продукт реакции. В этом случае

$$\frac{C_M^m C_N^n}{C_A^a C_B^b} > K_C; \quad \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} > K_P;$$

Согласно уравнению изотермы химической реакции, $\Delta F > 0$; $\Delta G > 0$. Химическое равновесие будет смещено влево (в сторону расходования продуктов реакции и образования исходных веществ).

3. Изменено общее давление (для реакций в газовой фазе).

Парциальные давления всех компонентов P_i в этом случае изменяются в одинаковой степени; направление смещения равновесия будет определяться суммой стехиометрических коэффициентов Δn .

Учитывая, что парциальное давление газа в смеси равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента в смеси ($P_i = PX_i$), изотерму реакции можно переписать в следующем виде (здесь $\Delta n = \Sigma(n_i)_{\text{прод}} - \Sigma(n_i)_{\text{исх}}$):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{P_M^m P_N^n}{P_A^a P_B^b} = \Delta G^\circ + \Delta n RT \ln \frac{X_M^m X_N^n}{X_A^a X_B^b} \quad (11I.25)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta n RT \ln(PK_x) \quad (11I.26)$$

Примем, что $P_2 > P_1$. В этом случае, если $\Delta n > 0$ (реакция идет с увеличением числа молей газообразных веществ), то $\Delta G > 0$; равновесие смещается влево. Если реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ ($\Delta n < 0$), то $\Delta G < 0$; равновесие смещается вправо. Иначе говоря, увеличение общего давления смещает равновесие в сторону процесса, идущего с уменьшением числа молей газообразных веществ. Уменьшение общего давления газов в смеси ($P_2 < P_1$) будет смещать равновесие в сторону реакции, идущей с увеличением числа молей газообразных веществ.

Необходимо отметить, что изменение концентрации или давления, смещающая равновесие, не изменяет величину константы равновесия, которая зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Влияние температуры на положение равновесия

Повышение либо понижение температуры означает приобретение либо потерю системой энергии, и, следовательно, должно изменять величину константы равновесия.

Запишем уравнение (11I.26) в следующем виде:

$$RT \ln K_p = -\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (11I.27)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11I.28)$$

Продифференцировав выражение (11I.28) по температуре, получаем для зависимости константы равновесия от температуры уравнение (11I.29) – *изобару Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (11I.29)$$

Рассуждая аналогичным образом, для процесса, проходящего в изохорных условиях, можно получить *изохору Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2} \quad (11I.30)$$

Изобара и изохора Вант-Гоффа связывают изменение константы химического равновесия с тепловым эффектом реакции в изобарных и изохорных условиях соответственно. Очевидно, что чем больше по абсолютной величине тепловой эффект химической реакции, тем сильнее влияет температура на величину константы равновесия. Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то константа равновесия не зависит от температуры.

Экзотермические реакции: $\Delta H^\circ < 0$ ($\Delta U^\circ < 0$). В этом случае, согласно (11I.29, 11I.30), температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево.

Эндотермические реакции: $\Delta H^\circ > 0$ ($\Delta U^\circ > 0$). В этом случае температурный коэффициент логарифма константы равновесия положителен; повышение температуры увеличивает величину константы равновесия (смещает равновесие вправо).

Графики зависимостей константы равновесия от температуры для экзотермических и эндотермических реакций приведены на рис. 5.

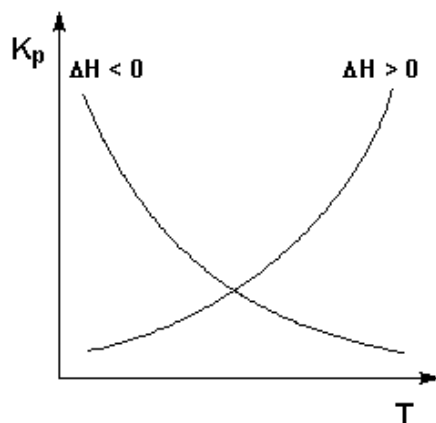


Рис. 5. Зависимость константы равновесия от температуры.

Действие рассмотренных нами факторов (давления, концентрации и температуры), равно как и любых других, на систему, находящуюся в состоянии равновесия, обобщает *принцип смещения равновесия*, называемый также *принципом Ле Шателье – Брауна*:

Если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

Принцип Ле Шателье – Брауна является одним из следствий второго начала термодинамики и применим к любым макроскопическим системам, находящимся в состоянии истинного равновесия.

5. Фазовое равновесие. Правило фаз Гиббса

Вещество при изменении давления и температуры может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Эти переходы, совершающиеся при постоянной температуре, называют фазовыми переходами первого рода. Количество теплоты, которое вещество получает из окружающей среды либо отдает окружающей среде при фазовом переходе, есть скрытая теплота фазового перехода $\lambda_{\text{фп}}$. Если рассматривается гетерогенная система, в которой нет химических взаимодействий, а возможны лишь фазовые переходы, то при постоянстве температуры и давления в системе существует т.н. *фазовое*

равновесие. Фазовое равновесие характеризуется некоторым числом фаз, компонентов и числом степеней термодинамической свободы системы.

Компонент – химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне её. Число независимых компонентов системы равно числу компонентов минус число возможных химических реакций между ними.

Число степеней свободы – число параметров состояния системы, которые могут быть одновременно произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе.

Число степеней свободы гетерогенной термодинамической системы, находящейся в состоянии фазового равновесия, определяется *правилом фаз*, сформулированным Дж. Гиббсом:

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы S равно числу независимых компонентов системы K минус число фаз Φ плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие.

Для системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, можно записать:

$$S = K - \Phi + 2 \quad (11I.31)$$

Системы принято классифицировать по числу компонентов (одно-, двухкомпонентные и т.д.), по числу фаз (одно-, двухфазные и т.д.) и числу степеней свободы (инвариантные, моно-, дивариантные и т.д.). Для систем с фазовыми переходами обычно рассматривают графическую зависимость состояния системы от внешних условий – т.н. диаграммы состояния.

Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз в системе, границы их существования, характер взаимодействия компонентов. В основе анализа диаграмм состояния лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия. Согласно принципу непрерывности, при непрерывном изменении параметров состояния все свойства отдельных фаз изменя-

ются также непрерывно; свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз в системе, что приводит к скачкообразному изменению свойств системы. Согласно принципу соответствия, на диаграмме состояния системы каждой фазе соответствует часть плоскости – поле фазы. Линии пересечения плоскостей отвечают равновесию между двумя фазами. Всякая точка на диаграмме состояния (т. н. фигуративная точка) отвечает некоторому состоянию системы с определенными значениями параметров состояния.

Рассмотрим и проанализируем диаграмму состояния воды (рис. 6.). Поскольку вода – единственное присутствующее в системе вещество, число независимых компонентов $K = 1$. В системе возможны три фазовых равновесия: между жидкостью и газом (линия ОА – зависимость давления насыщенного пара воды от температуры), твердым телом и газом (линия ОВ – зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры), твердым телом и жидкостью (линия ОС – зависимость температуры плавления льда от давления). Три кривые имеют точку пересечения О, называемую *тройной точкой воды*; тройная точка отвечает равновесию между тремя фазами.

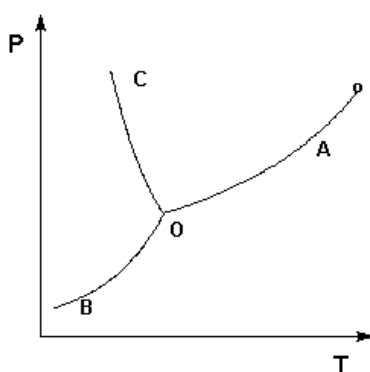


Рис. 6. Диаграмма состояния воды

В тройной точке система трехфазна и число степеней свободы равно нулю; три фазы могут находиться в равновесии лишь при строго определенных значениях температуры и давления (для воды тройная точка отвечает состоянию с $P = 6.1$ кПа и $T = 273.16$ К).

Кривая ОВ теоретически продолжается до абсолютного нуля, а кривая давления насыщенного пара над жидкостью ОА заканчивается в критической точке воды ($T_{кр} = 607.46 \text{ К}$, $P_{кр} = 19.5 \text{ МПа}$); выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать как отдельные фазы. Кривая ОС в верхней части (при высоких давлениях) изменяет свой наклон (появляются новые кристаллические фазы, плотность которых, в отличие от обычного льда, выше, чем у воды).

Внутри каждой из областей диаграммы (АОВ, ВОС, АОС) система однофазна; число степеней свободы системы равно двум (система дивариантна), т.е. можно одновременно изменять и температуру, и давление, не вызывая изменения числа фаз в системе:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2$$

На каждой из линий число фаз в системе равно двум и, согласно правилу фаз, система моновариантна, т.е. для каждого значения температуры имеется только одно значение давления, при котором система двухфазна:

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

6. Влияние давления на температуру фазового перехода. Уравнение Клаузиуса – Клапейрона

Влияние давления на температуру фазового перехода описывает уравнение Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\phi\Pi}}{T_{\phi\Pi} \Delta V_{\phi\Pi}} \quad (11I.32)$$

Здесь $\Delta V_{\phi\Pi} = V_2 - V_1$ есть изменение молярного объема вещества при фазовом переходе (причем V_2 относится к состоянию, переход в которое сопровождается поглощением теплоты). Уравнение Клаузиуса – Клапейрона позволяет объяснить наклон кривых равновесия на диаграмме состояния однокомпонентной системы. Для переходов "жидкость – пар" и "твердое вещество – пар" ΔV всегда больше нуля; поэтому кривые на диаграмме состоя-

ния, отвечающие этим равновесиям, всегда наклонены вправо (повышение температуры всегда увеличивает давление насыщенного пара). Поскольку молярный объем газа много больше молярного объема того же вещества в жидком или твердом агрегатном состояниях ($V_{\text{г}} \gg V_{\text{ж}}, V_{\text{г}} \gg V_{\text{т}}$), уравнение (11I.32) для частных случаев испарения и возгонки примет следующий вид:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} V_{\text{г}}} \quad (11I.33)$$

Для многих веществ скрытая теплота парообразования или возгонки постоянна в большом интервале температур; в этом случае уравнение (11I.33) можно проинтегрировать:

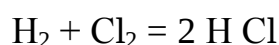
$$\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\lambda_{\text{фп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11I.34)$$

Кривая равновесия "твердое вещество – жидкость" на диаграммах состояния воды и висмута наклонена влево, а на диаграммах состояния остальных веществ – вправо. Это связано с тем, что плотность воды больше, чем плотность льда (и плотность жидкого висмута больше его плотности в твердом состоянии), т.е. плавление сопровождается уменьшением объема ($\Delta V < 0$). Как следует из выражения (11I.34), в этом случае увеличение давления будет понижать температуру фазового перехода "твердое тело – жидкость" (воду и висмут относят поэтому к т.н. *аномальным веществам*). Для всех остальных веществ (т.н. *нормальные вещества*) $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ и, согласно уравнению Клаузиуса – Клапейрона, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления.

7. Вопросы и задачи

1. Что такое химический потенциал?
2. Сформулировать закон действующих масс.
3. Дать определение константы равновесия химических реакций. Что подразумевают под K_p и K_c ? Как связаны между собой K_p и K_c ?

4. В каких случаях давление повышает и в каких случаях понижает равновесный выход реакций?
5. Как связаны между собой свободная энергия и константа равновесия химической реакции?
6. Какое уравнение выражает зависимость константы равновесия от температуры?
7. Для реакции



определить ΔG_T и $\lg K_T$ при 1500°K, если

$(H_T - H_{298})_{\text{HCl}} = 8,965 \text{ ккал}$; $(H_T - H_{298})_{\text{H}_2} = 8,678 \text{ ккал}$; $(H_T - H_{298})_{\text{Cl}_2} = 10,646 \text{ ккал}$;

$(S_T - S_{298})_{\text{HCl}} = 11,79 \text{ ккал/град}$; $(S_T - S_{298})_{\text{H}_2} = 11,52 \text{ ккал/град}$; $(S_T - S_{298})_{\text{Cl}_2} = 14,124 \text{ ккал/град}$.

Решение

$$\Delta H_{298} = 2(-22,062) = -44,124 \text{ ккал}$$

$$\Delta S_{298} = 2 \cdot 44,646 - (31,208 + 53,289) = 4,795 \text{ ккал/град.}$$

$$-T\Delta S_{298} = 1500 \cdot 4,795 = -7,193 \text{ ккал.}$$

$$2(H_T - H_{298})_{\text{HCl}} - [(H_T - H_{298})_{\text{H}_2} + (H_T - H_{298})_{\text{Cl}_2}] = 2 \cdot 8,965 - (8,678 + 10,646) = -1,394 \text{ ккал.}$$

$$2(S_T - S_{298})_{\text{HCl}} - [(S_T - S_{298})_{\text{H}_2} + (S_T - S_{298})_{\text{Cl}_2}] = 2 \cdot 11,79 - (11,525 + 14,124) = -2,07 \text{ ккал/град.}$$

$$-T(-2,07) = -1500 \cdot (-2,07) = 3,11 \text{ ккал.}$$

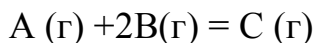
ΔG_T находим с помощью равенства:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \sum [n_i(H_T - H_{298})_i]_{\text{кон}} - \sum [n_i(H_T - H_{298})_i]_{\text{нач}} - T\sum [n_i(S_T - S_{298})_i]_{\text{кон}} + T\sum [n_i(S_T - S_{298})_i]_{\text{нач}}, \text{ откуда}$$

$$\Delta G_T = -49,60 \text{ ккал,}$$

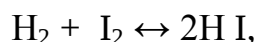
а т.к. $\Delta G_T = -RT \lg K_T$, то $\lg K_T = 7,22$.

8. В системе



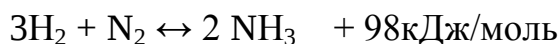
Равновесные концентрации равны: $[A] = 0,06$ моль/л, $[B] = 0,12$ моль/л, $[C] = 0,216$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

9. Вычислить равновесные концентрации H_2 и I_2 при $600^\circ K$ в реакции

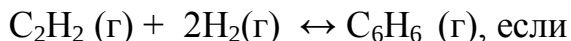


Если их начальные концентрации составляют $0,03$ моль/л, а равновесная концентрация HI равна $0,04$ моль/л. Найти константу равновесия и ΔG_T .

10. Как нужно изменить условия (давление, температуру, концентрацию), чтобы увеличить выход аммиака в реакции

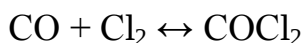


11. Найти константу равновесия при $T = 25^\circ C$ реакции:



$$\Delta H_{298} = -324,2 \text{ кДж/моль и } \Delta S_{298} = -10,22 \text{ Дж/моль} \cdot K$$

12. В системе

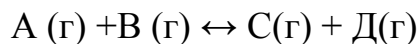


концентрацию CO увеличили от $0,03$ до $0,12$ моль/л, а концентрацию Cl_2 от $0,02$ до $0,06$ моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

13. При $t_1 = -15,0^\circ C$ жидкая CO_2 обладает $p_1 = 10,0$ атм., а при $t_2 = -50^\circ C$, $p_2 = 1,0$ атм. Найти L испарения.

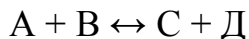
14. Известно, что теплота плавления фенола при $20^\circ C$ равна $60 \text{ л} \cdot \text{атм/моль}$; мольный объем фенола при этой температуре равен 30 мл , жидкого фенола 28 мл . Определить зависимость $T_{пл}$ фенола от давления.

15. После смешивания газов А и В в системе



устанавливается равновесие при следующих концентрациях: $[B] = 0,05$ моль/л; $[C] = 0,02$ моль/л; $K_p = 4 \cdot 10^{-2}$. Найти исходные концентрации $[A]$ и $[B]$.

16. Константа равновесия реакции



равна 1. Начальная концентрация $[A] = 0,02$ моль/л. Какая доля (в %) исходного количества вещества А подвергнется превращению при установлении равновесия, если начальные концентрации $[B]$ равны соответственно 0,02, 0,1, 0,2 моль/л?

17. Определите число степеней свободы в: однокомпонентной трехфазной системе; двухкомпонентной двухфазной системе; двухкомпонентной трехфазной системе. Объясните значения, получаемых чисел степеней свободы.

Глава IV. Химическая кинетика

1. Введение

Законы химической термодинамики позволяют определить направление и предел протекания возможного при данных условиях химического процесса, а также его энергетический эффект. Однако термодинамика не может ответить на вопросы о том, как осуществляется данный процесс и с какой скоростью. Эти вопросы – механизм и скорость химической реакции – и являются предметом химической кинетики.

Кинетикой химических реакций называется учение о скорости их протекания и зависимости ее от различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, влияния катализаторов и др.). Разные реакции протекают с самыми различными скоростями. Некоторые из них, как, например, разложения взрывчатых веществ, заканчиваются в десятитысячные доли секунды; другие продолжаются минутами, часами, днями, а третьи, например некоторые

процессы, совершающиеся в земной коре, растягиваются на десятки, сотни и тысячи лет. Следует отметить, что скорость какой-нибудь данной реакции может сильно измениться в зависимости от условий, в которых реакция протекает.

Теоретическое значение вопросов кинетики заключается в том, что изучение их позволяет выяснить многие важные детали химических процессов и глубже понять механизм взаимодействия веществ.

В настоящее время развитие кинетики химических реакций происходит преимущественно в направлении углубления наших знаний о природе химического взаимодействия в реакциях того или иного типа.

2. Скорость химической реакции. Влияние температуры на константу скорости реакции.

Дадим определение основному понятию химической кинетики – скорости химической реакции:

Скорость химической реакции есть число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Скорость химической реакции есть изменение концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Первое определение является наиболее строгим; из него следует, что скорость химической реакции можно также выражать как изменение во времени любого параметра состояния системы, зависящего от числа частиц какого-либо реагирующего вещества, отнесенное к единице объема или поверхности – электропроводности, оптической плотности, диэлектрической проницаемости и т.д. и т.п. Однако наиболее часто в химии рассматривается зависимость концентрации реагентов от времени. В случае односторонних (необратимых) химических реакций (здесь и далее рассматриваются только односторонние реакции) очевидно, что концентрации исходных веществ во

времени постоянно уменьшаются ($\Delta C_{\text{исх}} < 0$), а концентрации продуктов реакции увеличиваются ($\Delta C_{\text{прод}} > 0$). Скорость реакции считается положительной, поэтому математически определение средней скорости реакции в интервале времени Δt записывается следующим образом:

$$V_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \quad (\text{IV.1})$$

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения; истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная от концентрации по времени:

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{IV.2})$$

Графическое изображение зависимости концентрации реагентов от времени есть кинетическая кривая (рис. 7).

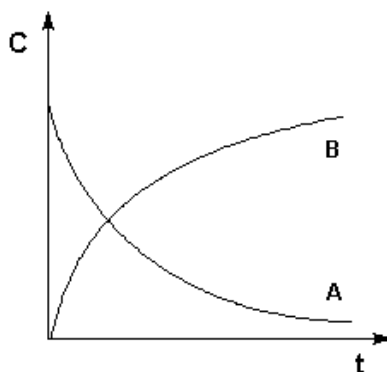


Рис. 7. Кинетические кривые для исходных веществ (А) и продуктов реакции (В).

Истинную скорость реакции можно определить графически, проведя касательную к кинетической кривой (рис. 8.); истинная скорость реакции в данный момент времени равна по абсолютной величине тангенсу угла наклона касательной:

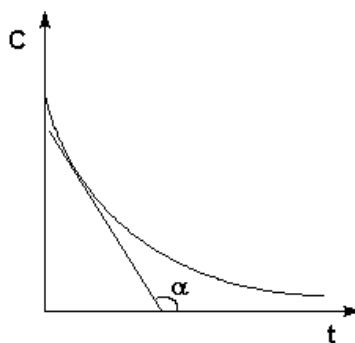
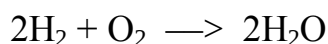


Рис. 8 Графическое определение $V_{\text{ист.}}$

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{IV.3})$$

Необходимо отметить, что в том случае, если стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции не одинаковы, величина скорости реакции будет зависеть от того, изменение концентрации какого реагента определялось. Очевидно, что в реакции



концентрации водорода, кислорода и воды изменяются в различной степени:

$$\Delta C(\text{H}_2) = \Delta C(\text{H}_2\text{O}) = 2 \Delta C(\text{O}_2).$$

Скорость химической реакции зависит от множества факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, природы растворителя и т.д.

Константа скорости реакции есть функция от температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости элементарной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается константа скорости при повышении температуры на 10 градусов, есть *температурный ко-*

эффициент константы скорости реакции γ . Математически правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (\text{IV.4})$$

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (\text{IV.5})$$

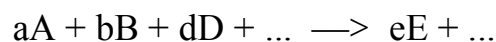
Однако правило Вант-Гоффа применимо лишь в узком температурном интервале, поскольку температурный коэффициент скорости реакции γ сам является функцией от температуры; при очень высоких и очень низких температурах γ становится равным единице (т.е. скорость химической реакции перестает зависеть от температуры).

3. Кинетическое уравнение химической реакции. Порядок реакции.

Одной из задач, стоящих перед химической кинетикой, является определение состава реакционной смеси (т.е. концентраций всех реагентов) в любой момент времени, для чего необходимо знать зависимость скорости реакции от концентраций. В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции. В основе химической кинетики лежит т. н. *основной постулат химической кинетики*:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в некоторых степенях с учетом стехиометрических коэффициентов.

Т. е. для реакции



можно записать:

$$V = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_D^z \dots \quad (\text{IV.6})$$

Коэффициент пропорциональности k есть *константа скорости химической реакции*. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ определяется экспериментально и называется *кинетическим уравнением* химической реакции. Очевидно, что для того, чтобы записать кинетическое уравнение, необходимо экспериментально определить величину константы скорости и показателей степени при концентрациях реагирующих веществ. Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении химической реакции (в уравнении IV.6 соответственно x , y и z) есть *частный порядок реакции* по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении химической реакции ($x + y + z$) представляет собой *общий порядок реакции*. Следует подчеркнуть, что порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и не связан со стехиометрическими коэффициентами при реагентах в уравнении реакции. Стехиометрическое уравнение реакции представляет собой уравнение материального баланса и никак не может определять характера протекания этой реакции во времени.

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции. Рассмотрим зависимость концентрации реагирующих веществ от времени для необратимых (односторонних) реакций нулевого, первого и второго порядков.

Реакции нулевого порядка

Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_0 \quad (\text{IV.7})$$

Скорость реакции нулевого порядка постоянна во времени и не зависит от концентраций реагирующих веществ; это характерно для многих гетеро-

генных (идущих на поверхности раздела фаз) реакций в том случае, когда скорость диффузии реагентов к поверхности меньше скорости их химического превращения.

Реакции первого порядка

Рассмотрим зависимость от времени концентрации исходного вещества А для случая реакции первого порядка $A \rightarrow B$. Реакции первого порядка характеризуются кинетическим уравнением вида (IV.8). Подставим в него выражение (IV.3):

$$V = k_1 C_A \quad (IV.8)$$

$$V = k_1 C_A = -\frac{dC}{dt} \quad (IV.9)$$

После интегрирования выражения (IV.9) получаем:

$$\ln C = -kt + g \quad (IV.10)$$

Константу интегрирования g определим из начальных условий: в момент времени $t = 0$ концентрация C равна начальной концентрации C_0 . Отсюда следует, что $g = \ln C_0$. Получаем:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (IV.11)$$

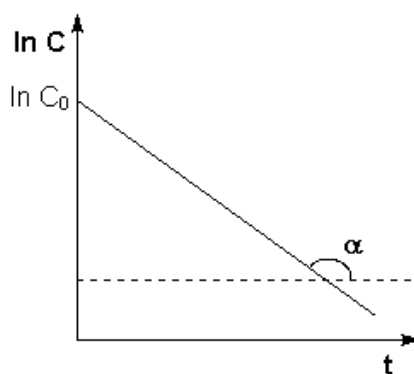


Рис. 9. Зависимость логарифма концентрации от времени для реакций первого порядка.

Т.о., логарифм концентрации для реакции первого порядка линейно зависит от времени (рис. 9) и константа скорости численно равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени.

$$k_1 = - \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{IV.12})$$

Из уравнения (II.9) легко получить выражение для константы скорости односторонней реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (\text{IV.13})$$

Еще одной кинетической характеристикой реакции является *период полупревращения* $t_{1/2}$ – время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной. Выразим $t_{1/2}$ для реакции первого порядка, учитывая, что $C = \frac{1}{2}C_0$:

$$\ln\left(\frac{1}{2}C_0\right) = \ln C_0 - k_1 t \quad (\text{IV.14})$$

Отсюда

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (\text{IV.15})$$

Как видно из полученного выражения, период полупревращения реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Реакции второго порядка

Для реакций второго порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k_2 C_A^2 \quad (\text{IV.16})$$

либо

$$V = k_2 C_A C_B \quad (\text{IV.17})$$

Рассмотрим простейший случай, когда кинетическое уравнение имеет вид (IV.16) или, что то же самое, в уравнении вида (IV.17) концентрации исходных веществ одинаковы; уравнение (IV.17) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$V = k_2 C^2 = -\frac{dC}{dt} \quad (IV.18)$$

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + g \quad (IV.19)$$

Постоянную интегрирования g , как и в предыдущем случае, определим из начальных условий. Получим:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (IV.20)$$

Т.о., для реакций второго порядка, имеющих кинетическое уравнение вида (IV.20), характерна линейная зависимость обратной концентрации от времени (рис. 10) и константа скорости равна тангенсу угла наклона прямой к оси времени:

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha \quad (IV.21)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (IV.22)$$

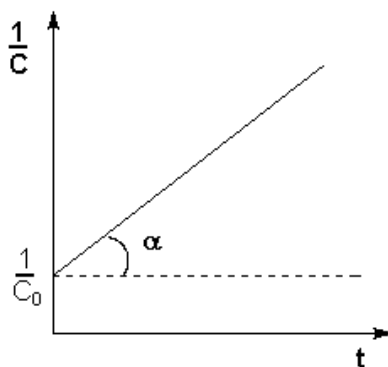


Рис. 10. Зависимость обратной концентрации от времени для реакций второго порядка.

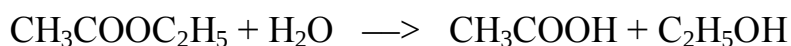
Если начальные концентрации реагирующих веществ $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ различны, то константу скорости реакции находят интегрированием уравнения (IV.18), в котором C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ в момент времени t от начала реакции:

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_A C_B \quad (IV.23)$$

В этом случае для константы скорости получаем выражение

$$k_2 = \frac{1}{t(C_{0,A} - C_{0,B})} \ln \frac{C_{0,B} C_A}{C_{0,A} C_B} \quad (IV.24)$$

Порядок химической реакции есть формально-кинетическое понятие, физический смысл которого для элементарных (одностадийных) реакций заключается в следующем: порядок реакции равен числу одновременно изменяющихся концентраций. В случае элементарных реакций порядок реакции может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции; однако в общем случае порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции. Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию гидролиза этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата), кинетика которой изучается в лабораторном практикуме по физической химии:



Если проводить эту реакцию при близких концентрациях этилацетата и воды, то общий порядок реакции равен двум и кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}] \quad (IV.25)$$

При проведении этой же реакции в условиях большого избытка одного из реагентов (воды или этилацетата) концентрация вещества, находящегося в

избытке, практически не изменяется и может быть включена в константу скорости; кинетическое уравнение для двух возможных случаев принимает следующий вид:

1) Избыток воды:

$$V = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (\text{IV.26})$$

$$k' = k[\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{IV.27})$$

2) Избыток этилацетата:

$$V = k''[\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{IV.28})$$

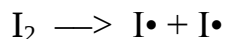
$$k'' = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad (\text{IV.29})$$

В этих случаях мы имеем дело с т.н. реакцией *псевдопервого* порядка. Проведение реакции при большом избытке одного из исходных веществ используется для определения частных порядков реакции.

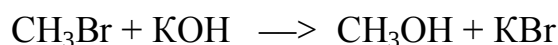
4. Молекулярность элементарных реакций. Сложные реакции

Элементарными (простыми) называют реакции, идущие в одну стадию. Их принято классифицировать по *молекулярности* – числу частиц, которые, согласно экспериментально установленному механизму реакции, участвуют в элементарном акте химического взаимодействия.

Мономолекулярные – реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (изомеризация, диссоциация и т. д.):



Бимолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



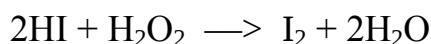
Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Реакции с молекулярностью более трех неизвестны.

Для элементарных реакций, проводимых при близких концентрациях исходных веществ, величины молекулярности и порядка реакции совпадают. Тем не менее, никакой четко определенной взаимосвязи между понятиями молекулярности и порядка реакции не существует, поскольку порядок реакции характеризует кинетическое уравнение реакции, а молекулярность – механизм реакции.

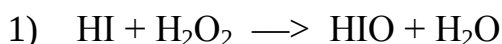
Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. Рассмотрим в качестве примера одну из сложных реакций, кинетика и механизм которой хорошо изучены:



Данная реакция является реакцией второго порядка; её кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HI}] \quad (\text{IV.30})$$

Изучение механизма реакции показало, что она является двухстадийной (протекает в две стадии):



Скорость первой стадии V_1 много больше скорости второй стадии V_2 и общая скорость реакции определяется скоростью более медленной стадии, называемой поэтому скоростью определяющей или лимитирующей.

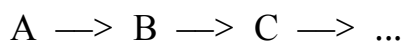
Сделать вывод о том, является реакция элементарной или сложной, можно на основании результатов изучения её кинетики. Реакция является сложной, если экспериментально определенные частные порядки реакции не совпадают с коэффициентами при исходных веществах в стехиометрическом уравнении реакции; частные порядки сложной реакции могут быть дробны-

ми либо отрицательными, в кинетическое уравнение сложной реакции могут входить концентрации не только исходных веществ, но и продуктов реакции.

Классификация сложных реакций

Последовательные реакции.

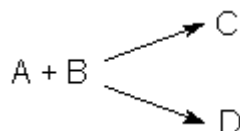
Последовательными называются сложные реакции, протекающие таким образом, что вещества, образующиеся в результате одной стадии (т.е. продукты этой стадии), являются исходными веществами для другой стадии. Схематически последовательную реакцию можно изобразить следующим образом:



Число стадий и веществ, принимающих участие в каждой из стадий, может быть различным.

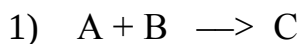
Параллельные реакции.

Параллельными называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции, например, два или более изомера:



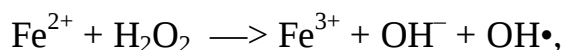
Сопряженные реакции.

Сопряженными принято называть сложные реакции, протекающие следующим образом:

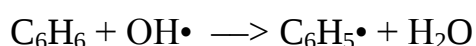
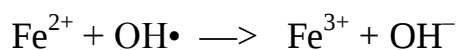


причем одна из реакций может протекать самостоятельно, а вторая возможна только при наличии первой. Вещество А, общее для обеих реакций,

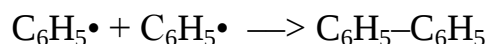
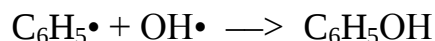
носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*. Например, бензол в водном растворе не окисляется пероксидом водорода, но при добавлении солей Fe (II) происходит превращение его в фенол и дифенил. Механизм реакции следующий. На первой стадии образуются свободные радикалы:



которые реагируют с ионами Fe^{2+} и бензолом:



Происходит также рекомбинация радикалов:

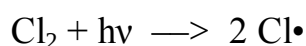


Т.о., обе реакции протекают с участием общего промежуточного свободного радикала $\text{OH}\bullet$.

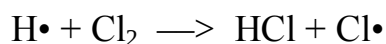
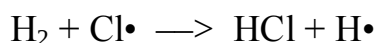
5. Цепные и фотохимические реакции

Цепными называют реакции, состоящие из ряда взаимосвязанных стадий, когда частицы, образующиеся в результате каждой стадии, генерируют последующие стадии. Как правило, цепные реакции протекают с участием свободных радикалов. Для всех цепных реакций характерны три типичные стадии, которые мы рассмотрим на примере фотохимической реакции образования хлороводорода.

1. Зарождение цепи (инициация):

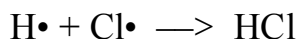
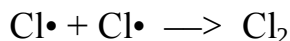
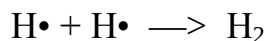


2. Развитие цепи:



Стадия развития цепи характеризуется числом молекул продукта реакции, приходящихся на одну активную частицу – длиной цепи.

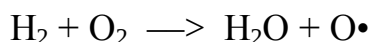
3. *Обрыв цепи (рекомбинация):*



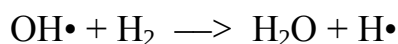
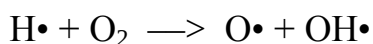
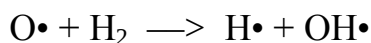
Обрыв цепи возможен также при взаимодействии активных частиц с материалом стенки сосуда, в котором проводится реакция, поэтому скорость цепных реакций может зависеть от материала и даже от формы реакционного сосуда.

Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей. Разветвленными называют цепные реакции, в которых на каждую прореагировавшую активную частицу приходится более одной вновь возникающей, т.е. число активных частиц в ходе реакции постоянно возрастает. Примером разветвленной цепной реакции является реакция взаимодействия водорода с кислородом:

1. *Инициация:*



2. *Развитие цепи:*



Скорость простой цепной реакции с течением времени стремится к некоторому значению

$$V = \frac{aV_0}{1-\varepsilon a} \quad (\text{IV.31}),$$

где a – вероятность продолжения цепи; ε – среднее число активных центров, возникающих в одном звене цепи; V_0 – скорость создания активных центров.

Для простой цепной реакции $\varepsilon = 1$, следовательно $\varepsilon a < 1$.

Для разветвленной цепной реакций $\varepsilon a > 1$, а скорость таких реакций выражается уравнением

$$V = \frac{aV_0}{\varepsilon a - 1} (e^{\varphi t} - 1) \quad (\text{IV.32}),$$

где φ – число актов взаимодействия одной частицы в течение времени равной 1 с.

Цепные реакции очень важны в пищевой технологии. К ним относятся: процесс окисления жиров кислородом воздуха. В жире появляются с течением времени (по мере протекания процесса) вещества, в том числе летучие, обладающие неприятным запахом.

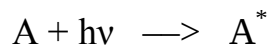
Фотохимические реакции

Передача энергии для активации вступающих во взаимодействие молекул может осуществляться либо в форме теплоты (т. н. темновые реакции), либо в виде квантов электромагнитного излучения. Реакции, в которых активация частиц является результатом их взаимодействия с квантами электромагнитного излучения видимой области спектра, называют фотохимическими реакциями. При всех фотохимических процессах выполняется закон Гротгуса:

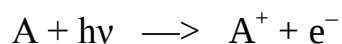
Химическое превращение вещества может вызвать только то излучение, которое поглощается этим веществом.

Взаимодействие света с веществом может идти по трем возможным направлениям:

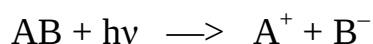
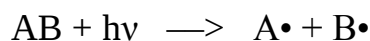
1. *Возбуждение частиц* (переход электронов на более высокие орбитали):



2. *Ионизация частиц* за счет отрыва электронов:



3. *Диссоциация молекул* с образованием свободных радикалов (гомолитическая) либо ионов (гетеролитическая):



Энергию поглощенных квантов можно рассчитывать по формуле Планка, в пересчете на моль квантов (число Авогадро - N_a), т.е.

$$E = N_a h\nu \quad (IV.33),$$

Если вместо частоты использовать длину волны в нанометрах (нм), то

$$E = N_a h/\lambda \quad (IV.34)$$

Подставив значения постоянных, получим

$$E = 0,119 \cdot 10^9/\lambda \quad (IV.35)$$

Между количеством лучистой энергии, поглощенной молекулами вещества, и количеством фотохимически прореагировавших молекул существует соотношение, выражаемое законом фотохимической эквивалентности Штарка-Эйнштейна:

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных веществом квантов электромагнитного излучения.

Поскольку фотохимическая реакция, как правило, включает в себя и т.н. вторичные процессы (например, в случае цепного механизма), для описания реакции вводится понятие квантовый выход фотохимической реакции:

Квантовый выход фотохимической реакции γ есть отношение числа частиц, претерпевших превращение, к числу поглощенных веществом квантов света.

$$\gamma = \frac{N}{Q/h\nu} \quad (\text{IV.36}),$$

где Q — энергия поглощенного монохроматического излучения

В первичных процессах поглощение света веществом приводит к активации частицы.

Образовавшаяся молекула может вести себя по разному, вызывая протекание следующих процессов:

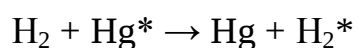
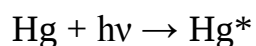
1. протекание простой стехиометрической реакций с образованием целого числа или доли молей продукта реакций;
2. осуществление цепной реакции; при этом одна активированная молекула распадается на активные частицы, которые вызывают многократное повторение реакции;
3. потеря энергии активированной молекулы (например, в процессе люминесценции), при этом активированная молекула исчезает, не давая жизнь химическому акту;
4. рекомбинация активированной молекулы, приводящая к гибели активной частицы.

Квантовый выход реакции может варьироваться в очень широких пределах: от 10^{-3} (фотохимическое разложение метилбромиды) до 10^6 (цепная реакция водорода с хлором); в общем случае, чем более долгоживущей является активная частица, тем с большим квантовым выходом протекает фотохимическая реакция.

К первичным фотохимическим реакциям очень близки *сенсibilизированные реакции*. Суть этого явления состоит в том, что иногда вещество непосредственно не поглощает свет с данной длиной волны, но может при столкновении принять энергию от другого атома, возбужденного облучением.

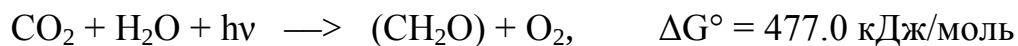
Вещества, поглощающие энергию излучения и передающие ее при столкновении превращающимся молекулам, называются сенсibilизаторами.

Многие вещества поглощают свет в труднодоступной далекой ультрафиолетовой области спектра, что усложняет проведение фотохимических реакций с этими веществами. Примером может служить диссоциация молекул H_2 на атомы. Для распада молекулы H_2 на атомы требуется 431,219 кДж/моль, а такое количество энергии сообщает излучение с длиной волны 275,9 нм. Однако диссоциации молекул оно не вызывает, т.к. свет с такой длиной волны не поглощается молекулой водорода. Атомы же ртути поглощают излучение с длиной волны 253,75 нм, переходят в возбужденное состояние и при столкновении с молекулами H_2 вызывают их диссоциацию. Уравнение этой сенсibilизированной реакции запишется так:

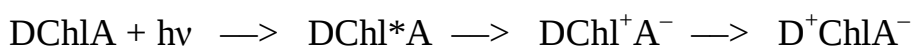


Важную роль играет сенсibilизация в фотосинтезе, где в качестве сенсibilизатора выступает хлорофилл.

Важнейшими фотохимическими реакциями являются реакции фотосинтеза, протекающие в растениях с участием хлорофилла. Процесс фотосинтеза составляют две стадии: световая, связанная с поглощением фотонов, и значительно более медленная темновая, представляющая собой ряд химических превращений, осуществляемых в отсутствие света. Суммарный процесс фотосинтеза заключается в окислении воды до кислорода и восстановлении диоксида углерода до углеводов:



Протекание данного окислительно-восстановительного процесса (связанного с переносом электронов) возможно благодаря наличию в реакционном центре хлорофилла Chl донора D и акцептора A электронов; перенос электронов происходит в результате фотовозбуждения молекулы хлорофилла:



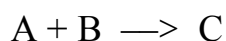
Возникающие в данном процессе заряженные частицы D^+ и A^- принимают участие в дальнейших окислительно-восстановительных реакциях темновой стадии фотосинтеза.

6. Теория Арениуса. Активированный комплекс. Энергия активации. Уравнение Арениуса.

Очевидно, что взаимодействие частиц осуществляется при их столкновениях; однако число столкновений молекул очень велико и, если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию частиц, все реакции протекали бы практически мгновенно. Аррениус постулировал, что столкновения молекул будут эффективны (т.е. будут приводить к реакции) только в том случае, если сталкивающиеся молекулы обладают некоторым запасом энергии – энергией активации.

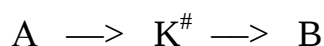
Энергия активации есть минимальная энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение могло привести к химическому взаимодействию.

Рассмотрим путь некоторой элементарной реакции



Поскольку химическое взаимодействие частиц связано с разрывом старых химических связей и образованием новых, считается, что всякая элемен-

тарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого *активированным комплексом*:



Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Таким образом, по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер. Энергия активации реакции приближённо равна превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии реагентов. Очевидно, что если прямая реакция является экзотермической, то энергия активации обратной реакции E'_A выше, нежели энергия активации прямой реакции E_A . Энергии активации прямой и обратной реакции связаны друг с другом через изменение внутренней энергии в ходе реакции. Вышесказанное можно проиллюстрировать с помощью энергетической диаграммы химической реакции (рис. 11).

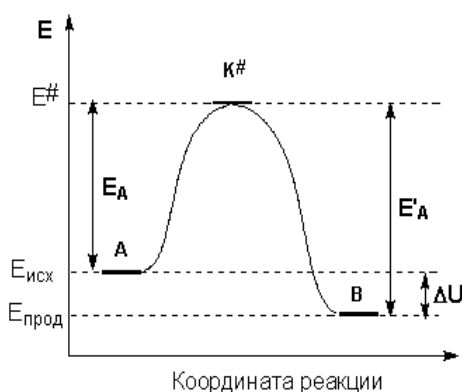


Рис. 11. Энергетическая диаграмма химической реакции. $E_{\text{исх}}$ – средняя энергия частиц исходных веществ, $E_{\text{прод}}$ – средняя энергия частиц продуктов реакции.

Поскольку температура есть мера средней кинетической энергии частиц, повышение температуры приводит к увеличению доли частиц, энергия

которых равна или больше энергии активации, что приводит к увеличению константы скорости реакции (рис.12):

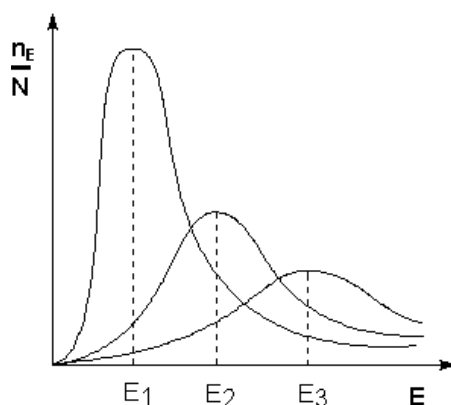


Рис. 12. Распределение частиц по энергии. Здесь n_E/N - доля частиц, обладающих энергией E ; E_i - средняя энергия частиц при температуре T_i ($T_1 < T_2 < T_3$).

Рассмотрим термодинамический вывод выражения, описывающего зависимость константы скорости реакции от температуры и величины энергии активации – уравнения Аррениуса. Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{IV.37})$$

Поскольку константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакции, можно переписать выражение (IV.37) следующим образом:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (\text{IV.38})$$

Представив изменение энтальпии реакции ΔH° в виде разности двух величин E_1 и E_2 , получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + C \quad (\text{IV.39})$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + C \quad (\text{IV.40})$$

Здесь C – некоторая константа. Постулировав, что $C = 0$, получаем уравнение Аррениуса, где E_A – энергия активации:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (\text{IV.41})$$

После неопределенного интегрирования выражения (IV.41) получим уравнение Аррениуса в интегральной форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{IV.42})$$

$$k = A \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{IV.43})$$

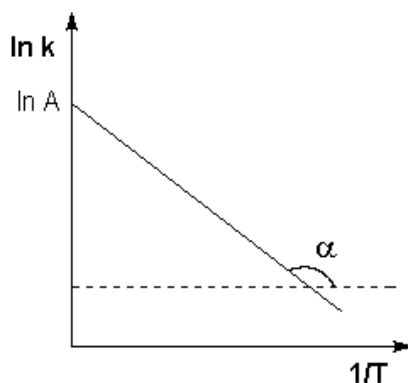


Рис. 13. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

Здесь A – постоянная интегрирования. Из уравнения (IV.43) нетрудно показать физический смысл предэкспоненциального множителя A , который равен константе скорости реакции при температуре, стремящейся к бесконечности. Как видно из выражения (IV.42), логарифм константы скорости линейно зависит от обратной температуры (рис.13); величину энергии активации E_A и логарифм предэкспоненциального множителя A можно определить графически (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат).

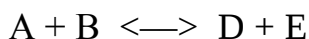
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_A}{R} \quad (\text{IV.44})$$

Зная энергию активации реакции и константу скорости при какой-либо температуре T_1 , по уравнению Аррениуса можно рассчитать величину константы скорости при любой температуре T_2 :

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{IV.45})$$

7. Кинетика двусторонних (обратимых) и гетерогенных реакций

Химические реакции часто являются двусторонними (обратимыми), т.е. могут протекать при данных условиях в двух противоположных направлениях (понятие обратимая реакция следует отличать от термодинамического понятия обратимый процесс; двусторонняя реакция обратима в термодинамическом смысле лишь в состоянии химического равновесия). Рассмотрим элементарную двустороннюю реакцию



Скорость уменьшения концентрации вещества А при протекании прямой реакции определяется уравнением (IV.46):

$$V_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (\text{IV.46}),$$

а скорость возрастания концентрации вещества А в результате протекания обратной реакции – уравнением (IV.47):

$$V_2 = \frac{dC_A}{dt} = k_2 C_D C_E \quad (\text{IV.47})$$

Общая скорость двусторонней реакции в любой момент времени равна разности скоростей прямой и обратной реакции:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A C_B - k_2 C_D C_E \quad (\text{IV.48})$$

По мере протекания двусторонней реакции скорость прямой реакции уменьшается, скорость обратной реакции – увеличивается; в некоторый момент времени скорости прямой и обратной реакции становятся равными и

концентрации реагентов перестают изменяться. Таким образом, в результате протекания в закрытой системе двусторонней реакции система достигает состояния химического равновесия; при этом константа равновесия будет равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакции:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} \quad (\text{IV.49})$$

Кинетика гетерогенных химических реакций

Когда реакция совершается между веществами, находящимися в разных фазах гетерогенной системы, основной постулат химической кинетики становится неприменимым. В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов обычно играют молекулы, связанные химическими силами с поверхностью раздела фаз (химически адсорбированные на поверхности). Во всяком гетерогенном химическом процессе можно выделить следующие стадии:

1. *Диффузия реагентов* к реакционной зоне, находящейся на поверхности раздела фаз.
2. *Активированная адсорбция* частиц реагентов на поверхности.
3. *Химическое превращение* адсорбированных частиц.
4. *Десорбция образовавшихся продуктов реакции*.
5. *Диффузия продуктов реакции* из реакционной зоны.

Стадии 1 и 5 называются диффузионными, стадии 2, 3 и 4 – кинетическими. Универсального выражения для скорости гетерогенных химических реакций не существует, поскольку каждая из выделенных стадий может являться лимитирующей. Как правило, при низких температурах скорость гетерогенной реакции определяют кинетические стадии (т.н. *кинетическая область* гетерогенного процесса; скорость реакции в этом случае сильно зависит от температуры и величины площади поверхности раздела фаз; порядок реакции при этом может быть любым). При высоких температурах скорость

процесса будет определяться скоростью диффузии (*диффузионная область* гетерогенной реакции, характеризующаяся, как правило, первым порядком реакции и слабой зависимостью скорости процесса от температуры и площади поверхности раздела фаз).

8. Каталитические реакции (гомогенный, автокатализ, гетерогенный и ферментативный катализ)

Скорость химической реакции при данной температуре определяется скоростью образования активированного комплекса, которая, в свою очередь, зависит от величины энергии активации. Во многих химических реакциях в структуру активированного комплекса могут входить вещества, стехиометрически не являющиеся реагентами; очевидно, что в этом случае изменяется и величина энергии активации процесса. В случае наличия нескольких переходных состояний реакция будет идти в основном по пути с наименьшим активационным барьером.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

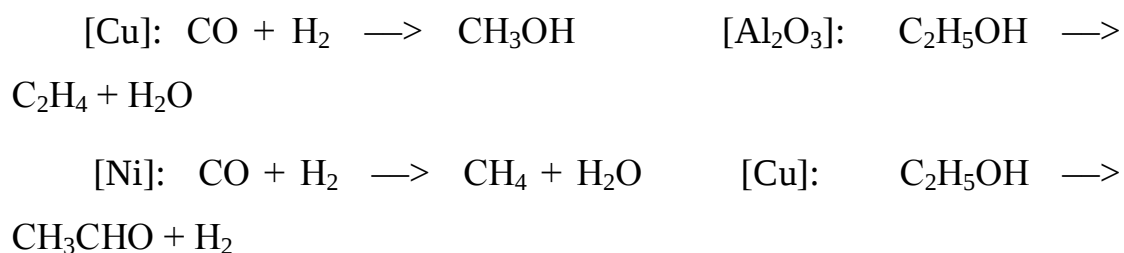
Различают положительный и отрицательный катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют ингибированием.

Вещество, входящее в структуру активированного комплекса, но стехиометрически не являющееся реагентом, называется *катализатором*. Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина,

медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:



Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рис. 14).

Поскольку, согласно уравнению Аррениуса, константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной зависимости от величины энергии активации, уменьшение последней вызывает значительное увеличение константы скорости. Действительно, если предположить, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса (IV.43) для каталитической и некаталитической реакций близки, то для отношения констант скорости можно записать:

$$\frac{k_k}{k} = \frac{A_k}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,k}}{RT}\right) \approx \exp\left(\frac{-\Delta E_A}{RT}\right) \quad (\text{IV.50})$$

Если $\Delta E_A = -50$ кДж/моль, то отношение констант скоростей составит $27 \cdot 10^5$ раз (действительно, на практике такое уменьшение E_A увеличивает скорость реакции приблизительно в 10^5 раз).

Необходимо отметить, что наличие катализатора не влияет на величину изменения термодинамического потенциала в результате процесса и, следовательно, никакой катализатор не может сделать возможным самопроиз-

вольное протекание термодинамически невозможного процесса (процесса, ΔG (ΔF) которого больше нуля). Катализатор не изменяет величину константы равновесия для обратимых реакций; влияние катализатора в этом случае заключается только в ускорении достижения равновесного состояния.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

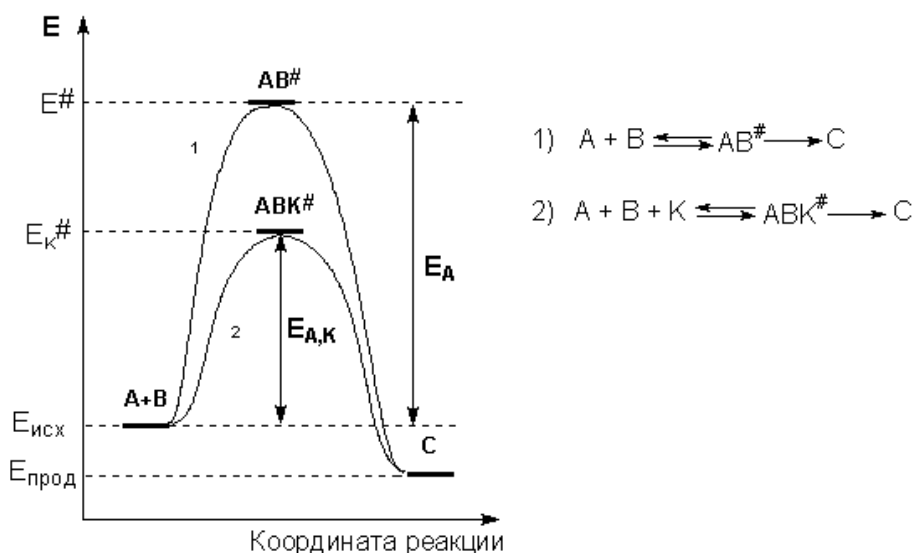
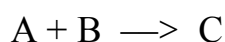


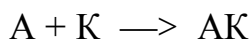
Рис. 14. Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

Гомогенный катализ.

Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционно-способные продукты. Рассмотрим некоторую реакцию

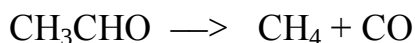


В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс $ABK^\#$) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:

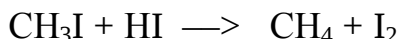
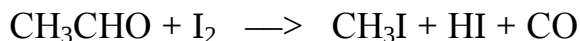




Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой $E_A = 190$ кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



Уменьшение энергии активации этой реакции в присутствии катализатора составляет 54 кДж/моль; константа скорости реакции при этом увеличивается приблизительно в 10^5 раз. Наиболее распространенным типом гомогенного катализа является кислотный катализ, при котором в роли катализатора выступают ионы водорода H^+ .

Автокатализ.

Автокатализ – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров. Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием протонов, которые ускоряют реакцию гидролиза. Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид (рис.15).

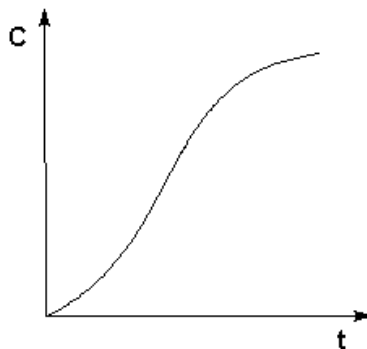
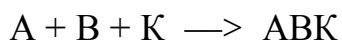


Рис. 15. Кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции

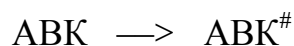
Гетерогенный катализ.

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

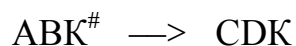
1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения:



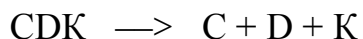
3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса):



4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции:



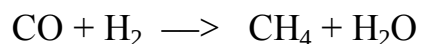
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.



6. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (про-моторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции



введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

Для объяснения этих особенностей гетерогенно-каталитических процессов Г.Тэйлором было высказано следующее предположение: каталитически активной является не вся поверхность катализатора, а лишь некоторые её участки – т.н. *активные центры*, которыми могут являться различные дефекты кристаллической структуры катализатора (например, выступы либо впадины на поверхности катализатора). В настоящее время нет единой теории гетерогенного катализа. Для металлических катализаторов была разработана теория мультиплетов. Основные положения мультиплетной теории состоят в следующем:

1. Активный центр катализатора представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности катализатора в геометрическом соответствии со строением молекулы, претерпевающей превращение.

2. При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, приводящее к образованию продуктов реакции.

Теорию мультиплетов называют иногда теорией геометрического подобия активного центра и реагирующих молекул. Для различных реакций число адсорбционных центров (каждый из которых отождествляется с атомом металла) в активном центре различно – 2, 3, 4 и т.д. Подобные активные центры называются соответственно дублет, триплет, квадруплет и т.д. (в общем случае мультиплет, чему и обязана теория своим названием).

Например, согласно теории мультиплетов, дегидрирование предельных одноатомных спиртов происходит на дублете, а дегидрирование циклогексана – на секстете (рис. 16, 17); теория мультиплетов позволила связать каталитическую активность металлов с величиной их атомного радиуса.

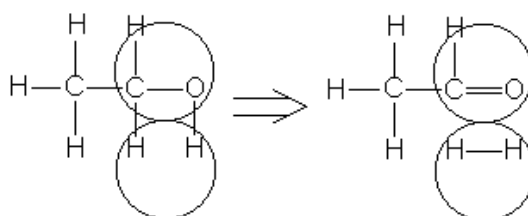


Рис. 16. Дегидрирование спиртов на дублете.

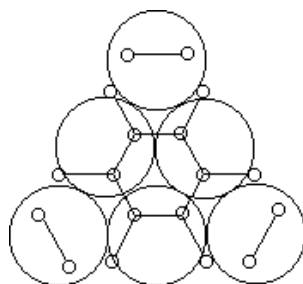


Рис. 17. Дегидрирование циклогексана на секстете.

Ферментативный катализ.

Ферментативный катализ – каталитические реакции, протекающие с участием ферментов – биологических катализаторов белковой природы. Ферментативный катализ имеет две характерные особенности:

1. *Высокая активность*, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами Fe^{2+} ,

составляет 56 с^{-1} ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна $3.5 \cdot 10^7$, т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль). Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя $7.4 \cdot 10^{-7}$ и $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

2. *Высокая специфичность.* Например, амилаза катализирует процесс расщепления крахмала, представляющего собой цепь одинаковых глюкозных звеньев, но не катализирует гидролиз сахарозы, молекула которой составлена из глюкозного и фруктозного фрагментов.

Согласно общепринятым представлениям о механизме ферментативного катализа, субстрат S и фермент F находятся в равновесии с очень быстро образующимся фермент-субстратным комплексом FS, который сравнительно медленно распадается на продукт реакции P с выделением свободного фермента; т.о., стадия распада фермент-субстратного комплекса на продукты реакции является скоростьюопределяющей (лимитирующей).



Исследование зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата при неизменной концентрации фермента показали, что с увеличением концентрации субстрата скорость реакции сначала увеличивается, а затем перестает изменяться (рис. 18) и зависимость скорости реакции от концентрации субстрата описывается следующим уравнением:

$$V = V_{\max} \left(1 + \frac{K_m}{C_s} \right)^{-1} \quad (\text{IV.51})$$

Здесь K_m – константа Михаэлиса, численно равная концентрации субстрата при $V = \frac{1}{2} V_{\max}$. Константа Михаэлиса служит мерой сродства между субстратом и ферментом: чем меньше K_m , тем больше их способность к образованию фермент-субстратного комплекса.

Характерной особенностью действия ферментов является также высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям – рН среды и температуре. Ферменты активны лишь в достаточно узком интервале рН и температуры, причем для ферментов характерно наличие в этом интервале максимума активности при некотором оптимальном значении рН или температуры; по обе стороны от этого значения активность ферментов быстро снижается.

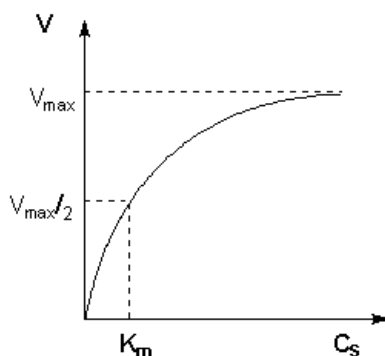


Рис. 18. Зависимость скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

9. Вопросы и задачи

1. Дайте определение средней и мгновенной скоростей химической реакции.
2. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
3. Как определяют молекулярность и порядок химической реакции?
4. Какие реакции называются последовательными, параллельными и сопряженными?
5. Что называется энергией активации?
6. Как графически и аналитически можно определить энергию активации?
7. Через какие стадии протекают цепные реакции?
8. Дайте определения темновым, фотохимическим и радиационно-химическим реакциям.

9. Перечислите стадии протекания гетерогенного катализа.
10. В каких направлениях проявляются взаимодействие света с веществом?
11. Превращение перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция 1-го порядка) при температуре 60°C прошло за 10 минут на 72,2%. Вычислите константу скорости реакции.
12. Исследование α – радиоактивного изотопа полония с массой 210 показало, что за 14 дней его активность уменьшилось на 6,85%. Определить константу скорости его распада, период полураспада и рассчитать, в течение какого промежутка времени он разлагается на 90 %.

Решение

Принимая начальное количество за 100%, определяем по условию, что за 14 дней осталось 93,15%, откуда константа скорости определяется уравнением

$$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot \tau \quad \text{или}$$

$$k = \frac{2,303}{14,0} \lg \frac{100}{100-6,85} = 0,00507$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6932}{0,00507} = 137 \text{ дней}$$

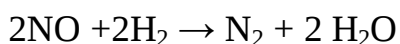
Промежуток времени t_x , за который продукт разложится на 90%, т. е. останется неразложенным 10%, определяется из равенства

$$\ln \frac{100}{10} = 0,00507 t_x$$

откуда

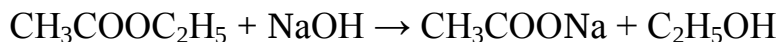
$$t_x = \frac{2,303}{0,00507} \lg \frac{100}{10} = 454 \text{ дня.}$$

13. Определите во сколько раз измениться скорость прямой реакции



если давление будет увеличено в два раза.

14. При некоторой температуре реакция омыления эфира



Заканчивается за два часа. Рассчитайте, сколько времени требуется для протекания реакции, если реакционную смесь разбавить водой в 5 раз.

Решение

Скорость данной химической реакции определяется:

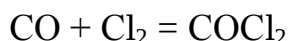
$$V_1 = k C_{\text{эф}} \cdot C_1$$

После разбавления скорость реакции будет

$$V_2 = k C_{\text{эф}} / 5 \cdot C_2 / 5 = 1/25 k C_{\text{эф}} \cdot C_2$$

Отсюда $V_1 / V_2 = 25$, т.е. скорость реакции уменьшится в 25 раз. Следовательно, для окончания реакции потребуется $2 \cdot 25 = 50$ часов.

15. Определить энергию активации реакции разложения HI, если $k_{T_1} = 8,1 \cdot 10^{-5}$ при $T_1 = 629^\circ\text{K}$ и $k_{T_2} = 1,06 \cdot 10^{-1}$ при $T_2 = 781^\circ\text{K}$.
16. Рассчитайте, пользуясь уравнением Вант-Гоффа, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 20°C до 200°C , если температурный коэффициент скорости равен 2.
17. Превращение молекулярного йода в атомы при 50°C прошло за 20 минут на 70%. Вычислите константу скорости реакции.
18. В системе

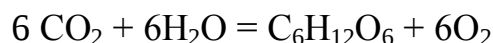


концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возрастает скорость реакции?

19. Какая световая энергия достаточно, чтобы вызвать распад молекулы брома, если энергия диссоциации брома равна 180 кДж/моль?
20. На основании анализа установлено, что сахарная свекла на 1 га в день дает привес биомассы 80 кг. Считая, что в этом количестве 30% углерод, рассчитайте сколько литров CO_2 усвоено растением и сколько кислорода при этом выделено?

Решение

При фотосинтезе протекает реакция



Находим массу углерода

$$m\text{C} = \frac{80 \cdot 30}{100} = 24 \text{ кг}$$

1 кмоль С составляет 12 кг,

а х кмоль С составит 24 кг

откуда

$$x = 2 \text{ кмоль}$$

Из уравнения реакции видно, что при 6 кмоль С выделяется 6 кмоль O_2 , но т.к. у нас 2 кмоль С, то выделится 2 кмоль O_2

Рассчитаем сколько литров CO_2 усвоено растением

1 кмоль CO_2 составляет 22,4 л

2 кмоль CO_2 составит х л

Откуда

$$x = 44,8 \text{ л.}$$

Аналогично находим количество кислорода, которое при этом выделяется

1 кмоль O_2 ----- 22,4 л

2 кмоль O_2 ----- х л

Откуда

$$x = 44,8 \text{ л}$$

Глава V. Термодинамические свойства растворов неэлектролитов и электролитов.

1. Введение

Существование абсолютно чистых веществ невозможно – всякое вещество обязательно содержит примеси, или, иными словами, всякая гомогенная система многокомпонентна. Если имеющиеся в веществе примеси в пределах точности описания системы не оказывают влияния на изучаемые свойства, можно считать систему однокомпонентной; в противном случае гомогенную систему считают раствором.

Раствор – гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.

Раствор может иметь любое агрегатное состояние; соответственно их разделяют на твердые, жидкие и газообразные (последние обычно называют газовыми смесями). Обычно компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Как правило, растворителем считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве либо компонент, кристаллизующийся первым при охлаждении раствора; если одним из компонентов раствора является жидкое в чистом виде вещество, а остальными – твердые вещества либо газы, то растворителем считают жидкость. С термодинамической точки зрения это деление компонентов раствора не имеет смысла и носит поэтому условный характер.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав, описываемый с помощью понятия концентрация раствора. Ниже дается определение наиболее распространенных способов выражения концентрации и формулы для пересчета одних концентраций в другие, где индексы А и В относятся соответственно к растворителю и растворенному веществу.

Молярная концентрация C – число молей ν_B растворенного вещества в одном литре раствора.

Нормальная концентрация N – число молей эквивалентов растворенного вещества (равное числу молей ν_B , умноженному на фактор эквивалентности f) в одном литре раствора.

Моляльная концентрация m – число молей растворенного вещества в одном килограмме растворителя.

Процентная концентрация ω – число граммов растворенного вещества в 100 граммах раствора.

$$C = \frac{v_B}{V} = \frac{10\rho\omega}{M_B} = \frac{N}{f} \quad (V.1)$$

$$N = \frac{fv_B}{V} = fC = \frac{10f\rho\omega}{M_B} \quad (V.2)$$

$$\omega = \frac{100g_B}{(g_A + g_B)} = \frac{CM_B}{10\rho} = \frac{CM_B}{10f\rho} \quad (V.3)$$

Еще одним способом выражения концентрации является *молярная доля* X – отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов в системе.

$$X_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} = \frac{v_B}{\sum v_i} \quad (V.4)$$

2. Образование растворов. Растворимость

Концентрация компонента в растворе может изменяться от нуля до некоторого максимального значения, называемого растворимостью компонента. Растворимость S – концентрация компонента в насыщенном растворе. Насыщенный раствор – раствор, находящийся в равновесии с растворенным веществом. Величина растворимости характеризует равновесие между двумя фазами, поэтому на неё влияют все факторы, смещающие это равновесие (в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна).

Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Теория растворов должна объяснять все эти явления. Ис-

торически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX веке, и химическая, основоположником которой был Д.И.Менделеев. *Физическая теория растворов* рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными). *Химическая теория* рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и изменением объема системы (контракцией), что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества (так, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к образованию окрашенного раствора, из которого выделяется не CuSO_4 , а голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

В общем случае при растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: Ван-дер-Ваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора. Поэтому количественная теория разработана только для идеальных растворов, к которым можно отнести газовые растворы и растворы неполярных жидкостей, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц E_{A-B} близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц E_{A-A} и E_{B-B} . Идеальными можно считать также бесконечно разбавленные растворы, в

которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества между собой. Свойства таких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества, но не зависят от его природы.

3. Растворимость газов в газах

Газообразное состояние вещества характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются в любых соотношениях (при очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость). Газовые смеси описываются законом Дальтона:

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.

$$P_{\text{общ}} = \sum P_i = \frac{RT}{V} \sum v_i \quad (\text{V.5})$$

$$P_i = \frac{P v_i}{\sum v_i} = x_i P \quad (\text{V.6})$$

4. Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ (особенно сильно влияет на растворимость газов концентрация электролитов).

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Так, в 1 литре воды при $t = 18^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм. растворяется 0.017 л. азота, 748.8 л. аммиака или 427.8 л. хлороводорода. Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем — образованием химического соединения (для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (для хлоро-

водорода). Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри – Дальтона:

Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

$$C = kP \quad (V.7)$$

Здесь C – концентрация раствора газа в жидкости, k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа. Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

Растворимость газов в жидкостях существенно зависит от температуры; количественно данная зависимость определяется уравнением Клапейрона – Клаузиуса (здесь X – мольная доля газа в растворе, λ – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе):

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (V.8)$$

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота ($\lambda < 0$), поэтому с повышением температуры растворимость уменьшается. Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается формулой Сеченова (X и X_0 – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией C):

$$\frac{X_0}{X} = kC \quad (V.9)$$

5. Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкости могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), быть практически нерастворимыми друг в друге либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин – вода. Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов.

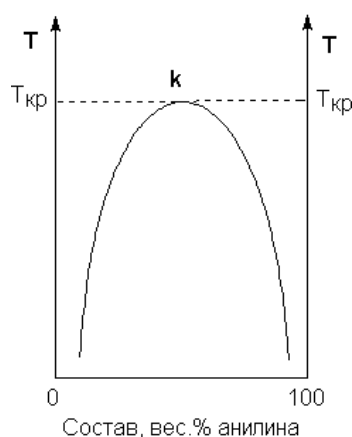


Рис. 19. Диаграмма растворимости системы анилин – вода.

Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин-вода приведена на рис. 19. Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ($T_{кр}$ на рис. 19) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к т.н. системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

6. Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

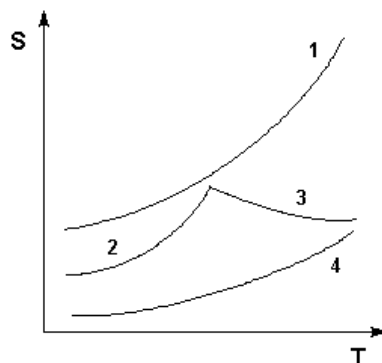


Рис. 20. Кривые растворимости некоторых солей в воде.

1 – KNO₃, 2 – Na₂SO₄ · 10H₂O, 3 – Na₂SO₄, 4 – Ba(NO₃)₂.

Зависимость растворимости S от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (рис. 20). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье – Брауна).

7. Давление насыщенного пара разбавленных растворов

Представим, что в равновесную систему жидкость А – пар введено некоторое вещество В. При образовании раствора молярная доля растворителя X_A становится меньше единицы; равновесие в соответствии с принципом Ле Шателье – Брауна смещается в сторону конденсации вещества А, т.е. в сторону уменьшения давления насыщенного пара P_A . Очевидно, что, чем меньше молярная доля компонента А в растворе, тем меньше парциальное давление его насыщенных паров над раствором. Для некоторых растворов выполняется следующая закономерность, называемая первым законом Рауля:

Парциальное давление насыщенного пара компонента раствора прямо пропорционально его мольной доле в растворе, причем коэффициент пропорциональности равен давлению насыщенного пара над чистым компонентом.

$$P_i = P_i^o X_i \quad (V.10)$$

Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой первого закона Рауля:

$$\frac{(P_A^o - P_A)}{P_A^o} = X_B \quad (V.11)$$

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества.

Растворы, для которых выполняется закон Рауля, называют идеальными растворами. Идеальными при любых концентрациях являются растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.) и образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. В этом случае силы межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными частицами примерно одинаковы, и образование раствора обусловлено лишь энтропийным фактором. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций.

8. Давление пара идеальных и реальных растворов

Если компоненты бинарного (состоящего из двух компонентов) раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента (относительное содержание компонентов в парах будет, как правило, отличаться от

содержания их в растворе – пар относительно богаче компонентом, температура кипения которого ниже). Рассмотрим бинарный раствор, состоящий из компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге. Общее давление пара, согласно первому закону Рауля, равно

$$P = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B = P_B^0 X_B + P_A^0 (1 - X_B) = P_A^0 - X_B (P_A^0 - P_B^0) \quad (V.12)$$

Таким образом, для идеальных бинарных растворов зависимость общего и парциального давления насыщенного пара от состава раствора, выраженного в мольных долях компонента В, является линейной при любых концентрациях (рис. 21). К таким системам относятся, например, системы бензол – толуол, гексан – гептан, смеси изомерных углеводородов и др.

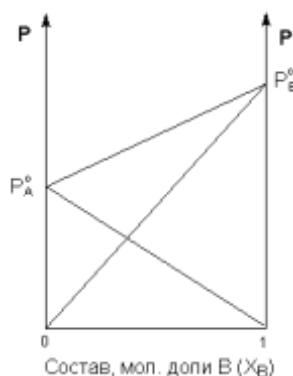


Рис. 21. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора от концентрации.

Для реальных растворов данные зависимости являются криволинейными. Если молекулы данного компонента взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами другого компонента, то истинные парциальные давления паров над смесью будут больше, чем вычисленные по первому закону Рауля (положительные отклонения). Если же однородные частицы взаимодействуют друг с другом слабее, чем разнородные, парциальные давления паров компонентов будут меньше вычисленных (отрицательные отклонения). Реальные растворы с положительными отклонениями давления пара образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$), растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$).

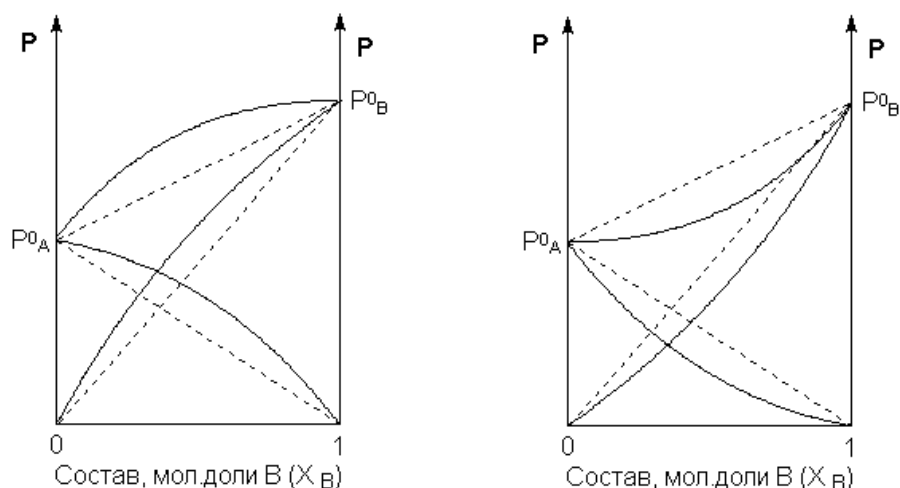


Рис. 22. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных (слева) и отрицательных (справа) отклонениях от закона Рауля.

9. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов

Раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при постоянной температуре; при некоторой температуре, называемой температурой начала кристаллизации, начинают выделяться кристаллы растворителя и по мере кристаллизации температура раствора понижается (поэтому под температурой замерзания раствора всегда понимают именно температуру начала кристаллизации). Замерзание растворов можно охарактеризовать величиной понижения температуры замерзания $\Delta T_{\text{зам}}$, равной разности между температурой замерзания чистого растворителя $T_{\text{зам}}^{\circ}$ и температурой начала кристаллизации раствора $T_{\text{зам}}$:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^{\circ} - T_{\text{зам}} \quad (\text{V.13})$$

Рассмотрим $P - T$ диаграмму состояния растворителя и растворов различной концентрации (рис. 23), на которой кривая OF есть зависимость давления пара над твердым растворителем, а кривые OA, BC, DE – зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно. Кристаллы растворителя будут находиться

в равновесии с раствором только тогда, когда давление насыщенного пара над кристаллами и над раствором одинаково. Поскольку давление пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем, температура, отвечающая этому условию, всегда будет более низкой, чем температура замерзания чистого растворителя. При этом понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}}$ не зависит от природы растворенного вещества и определяется лишь соотношением числа частиц растворителя и растворенного вещества.

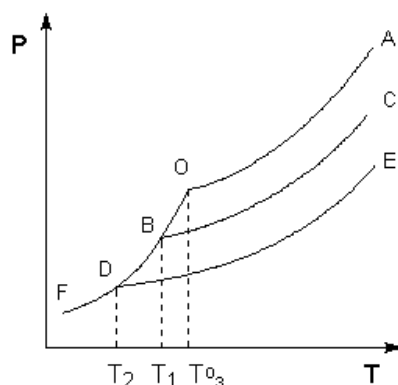


Рис. 23. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов.

Можно показать, что понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}}$ прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m \quad (\text{V.14})$$

Уравнение (III.14) называют *вторым законом Рауля*. Коэффициент пропорциональности **K** – криоскопическая постоянная растворителя – определяется природой растворителя.

Температура кипения разбавленных растворов

Температура кипения растворов нелетучего вещества всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя при том же давлении. Рассмотрим $P - T$ диаграмму состояния растворителя и растворов различной концентрации (рис.24). Любая жидкость – растворитель или раствор – кипит при той температуре, при которой давление насыщенного пара становится рав-

ным внешнему давлению. Соответственно температуры, при которых изобара $P = 1$ атм. пересечет кривые OA, BC и DE, представляющие собой зависимости давления пара над чистым растворителем и растворами с возрастающими концентрациями соответственно, будут температурами кипения этих жидкостей (рис. 24).

Повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ $\Delta T_k = T_k - T_k^\circ$ пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, прямо пропорционально моляльной концентрации раствора. Коэффициент пропорциональности E есть эбуллиоскопическая постоянная растворителя, не зависящая от природы растворенного вещества.

$$\Delta T_k = Em \quad (V.15)$$

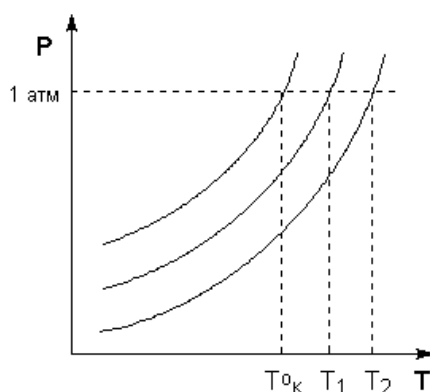


Рис. 24. Повышение температуры кипения разбавленных растворов.

Т.о., второй закон Рауля можно в наиболее общем виде сформулировать следующим образом:

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.

Второй закон Рауля является следствием из первого; данный закон справедлив только для бесконечно разбавленных растворов. Коэффициенты пропорциональности в уравнениях (V.14, V.15) – эбуллиоскопическая и криоскопическая константы – имеют физический смысл соответственно повыше-

ния температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов с моляльной концентрацией m , равной 1 моль/кг. Однако, поскольку такие растворы не являются бесконечно разбавленными, эбуллиоскопическая и криоскопическая константы не могут быть непосредственно определены и относятся поэтому к числу т.н. экстраполяционных констант.

10. Осмотическое давление разбавленных растворов

Если разделить два раствора с различной концентрацией полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей переходу частиц растворённого вещества, будет наблюдаться явление самопроизвольного перехода растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный – осмос. Осмотические свойства раствора количественно характеризуются величиной осмотического давления.

Осмотическим давлением раствора называется то наименьшее давление, которое помимо давления самого растворителя необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя к раствору через мембрану, разделяющую раствор и растворитель, причем мембрана непроницаема для молекул растворенного вещества. Иначе говоря давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы предотвратить перемещение растворителя в раствор через мембрану, разделяющую раствор и чистый растворитель, есть осмотическое давление π . Осмотическое давление идеальных растворов линейно зависит от температуры и молярной концентрации раствора C и может быть рассчитано по уравнению (V.16):

$$\pi = CRT \quad (V.16)$$

Уравнение (V.16) есть т.н. принцип Вант-Гоффа: осмотическое давление идеального раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор.

Осмоз играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений, поскольку клеточная плазматическая мембрана является полупроницаемой. Осмос обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления.

Рассмотрим роль осмоса в водном режиме растительной клетки. Осмотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют гипертонические, гипотонические и изотонические растворы.

Если клетка находится в контакте с гипертоническим раствором, вода выходит из неё путём осмоса через плазматическую мембрану. Протопласт (живое содержимое клетки) при этом уменьшается в объёме, сморщивается и в конце концов отстаёт от клеточной стенки. Этот процесс называют плазмолизом. Процесс плазмолиза обычно обратим.

Если клетку поместить в чистую воду или гипотонический раствор, вода путём осмоса поступает в клетку; протопласт при этом увеличивается в объёме и оказывает давление на сравнительно жёсткую клеточную стенку. Этот процесс называется тургором. Тургорное давление препятствует дальнейшему поступлению воды в клетку. Именно тургорное давление поддерживает стебли растений в вертикальном положении, придаёт растениям прочность и устойчивость.

Изотонические растворы не оказывают влияния на водный режим клетки.

У животных клеток нет клеточной стенки, поэтому они более чувствительны к осмотическому давлению жидкости, в которой находятся. Животные клетки имеют систему защиты, основанную на осморегуляции; организм животного стремится поддерживать осмотическое давление всех тканевых жидкостей на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови человека – $800\ 000\ \text{Н/м}^2$. Такое же осмотическое давление имеет 0,9 %-ный

раствор хлорида натрия. Физиологический раствор, изотоничный крови, широко применяется в медицине.

11. Теория электролитической диссоциации

Законы Рауля и принцип Вант-Гоффа не выполняются для растворов (даже бесконечно разбавленных), которые проводят электрический ток – растворов электролитов. Обобщая экспериментальные данные, Вант-Гофф пришел к выводу, что растворы электролитов всегда ведут себя так, будто они содержат больше частиц растворенного вещества, чем следует из аналитической концентрации: повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление для них всегда больше, чем вычисленные. Для учета этих отклонений Вант-Гофф внес в уравнение (V.16) для растворов электролитов поправку – изотонический коэффициент i :

$$\pi = iCRT \quad (V.17)$$

Аналогичная поправка вносится в законы Рауля и изотонический коэффициент определяется следующим образом:

$$i = \frac{\pi_{\text{эксп}}}{\pi_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{к}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{к}}^{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{з}}^{\text{эксп}}}{\Delta T_{\text{з}}^{\text{теор}}} \quad (V.18)$$

Изотонический коэффициент для растворов электролитов всегда больше единицы, причем с разбавлением раствора i возрастает до некоторого целочисленного значения.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов С.Аррениус предложил теорию электролитической диссоциации, основанную на следующих постулатах:

1. электролиты в растворах распадаются на ионы – диссоциируют;
2. диссоциация является обратимым равновесным процессом;

3. силы взаимодействия ионов с молекулами растворителя и друг с другом малы (т.е. растворы являются идеальными).

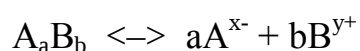
Диссоциация электролитов в растворе происходит под действием полярных молекул растворителя; наличие ионов в растворе предопределяет его электропроводность. Для оценки полноты диссоциации в теории электролитической диссоциации вводится понятие *степень диссоциации α* , которая равна отношению числа молекул n , распавшихся на ионы, к общему числу молекул N :

$$\alpha = \frac{n}{N} \quad (\text{V.19})$$

Величина степени диссоциации зависит от природы растворителя и растворенного вещества, концентрации раствора и температуры. По величине степени диссоциации электролиты подразделяются на три группы: сильные ($\alpha \geq 0.7$), средней силы ($0.3 < \alpha < 0.7$) и слабые ($\alpha \leq 0.3$). К сильным электролитам относятся почти все соли (кроме $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , CdCl_2), большинство неорганических кислот и щелочей; к слабым – все органические кислоты, вода, NH_4OH , H_2S и т.д. Электролитами средней силы являются некоторые неорганические кислоты: HF , HCN , H_3PO_4 .

12. Слабые электролиты. Константа диссоциации

Процесс диссоциации слабых электролитов является обратимым и в системе существует динамическое равновесие, которое может быть описано константой равновесия, выраженной через концентрации образующихся ионов и непродиссоциировавших молекул, называемой константой диссоциации. Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением:



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K = \frac{[A^{x-}]^a [B^{y+}]^b}{[AB]} \quad (V.20)$$

Для бинарного (распадающегося на два иона) электролита выражение (V. 20) можно переписать в виде (V.21):

$$K = \frac{[A^{x-}][B^{y+}]}{[AB]} \quad (V.21)$$

Поскольку концентрация каждого иона для бинарного электролита равна произведению степени диссоциации α на общую концентрацию электролита C , выражение (V.21) в этом случае можно переписать следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} C \quad (V.22)$$

Для разбавленных растворов можно считать, что $(1 - \alpha) = 1$. Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C \quad (V.23) \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (V.24)$$

Т.о., степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации и прямо пропорциональна разбавлению раствора; выражение (V.24) называют законом разбавления Оствальда. Степень диссоциации слабого электролита можно связать с изотоническим коэффициентом. Будем считать, что из N молекул электролита продиссоциировало n молекул, образовав vn ионов (v – число ионов, на которое диссоциирует молекула). Поскольку изотонический коэффициент показывает, во сколько раз общее число молекул и ионов в растворе больше числа молекул до диссоциации, получаем:

$$i = N + \frac{n(v-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(v-1) \quad (V.25)$$

$$i = 1 + \alpha(v-1) \quad (V.26)$$

Соотношение (V.26) дает возможность, экспериментально определив изотонический коэффициент раствора, рассчитать степень диссоциации слабого электролита.

13. Сильные электролиты. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора.

Предположение Аррениуса о том, что в растворе сильного электролита также существует динамическое равновесие между молекулами и ионами, как и у слабых электролитов, оказалось ошибочным. Экспериментальные исследования показали, что, во-первых, величина константы диссоциации сильного электролита зависит от концентрации (т.е. к растворам сильных электролитов неприменим закон действующих масс) и, во-вторых, никакими методами не удалось обнаружить в растворах сильных электролитов непродиссоциировавшие молекулы. Это позволило сделать вывод, что сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы и, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к сильным электролитам без соответствующих поправок.

Качественная теория сильных электролитов была разработана П.Дебаем и Г.Хюккелем (1923). Для сильных электролитов, полностью диссоциирующих на ионы, даже при малых концентрациях растворов энергия электростатического взаимодействия между ионами достаточно велика, и пренебречь этим взаимодействием нельзя. Взаимодействие противоположно и одноименно заряженных ионов (соответственно притяжение и отталкивание) приводит к тому, что вблизи каждого иона находятся преимущественно ионы с противоположным зарядом, образующие т.н. ионную атмосферу. Радиус ионной атмосферы сравнительно велик, поэтому ионные атмосферы соседних ионов пересекаются; кроме того, каждый ион окружен дипольными молекулами растворителя - сольватной оболочкой. Т.о., в растворе сильного электролита возникает подобие пространственной структуры, что ограничи-

вает свободу перемещения ионов и приводит к изменению свойств раствора в том же направлении, как действовало бы уменьшение степени диссоциации. Поэтому, определяя степень диссоциации раствора сильного электролита, получают т.н. кажущуюся степень диссоциации, т.е. величину α с поправкой на межионное взаимодействие. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее взаимодействие ионов, тем меньше и кажущаяся степень диссоциации сильного электролита.

Количественные расчеты характеристик растворов сильных электролитов осуществляют с помощью понятий активности электролита a , и активностей катионов и анионов a_+ и a_- соответственно, которые равны произведению коэффициента активности на концентрацию:

$$a = fC, \quad a_+ = f_+C_+, \quad a_- = f_-C_- \quad (V.27)$$

Для бинарного электролита средняя активность электролита связана с активностями ионов соотношением (V.28); подобным же образом связан средний коэффициент активности с ионными:

$$a = (a_+ a_-)^{1/2} \quad (V.28)$$

$$f = (f_+ f_-)^{1/2} \quad (V.29)$$

Дебаем и Хюккелем был разработан метод расчета среднего коэффициента активности сильного электролита. Для бинарного электролита уравнение имеет следующий вид:

$$\lg f = -0.51 \cdot z^2 I^{1/2} \quad (V.30)$$

Здесь z – заряд иона, для которого рассчитывается коэффициент активности, I – т.н. ионная сила раствора: некоторый параметр, который одновременно учитывает молярную концентрацию и заряд всех имеющихся в растворе ионов. Ионная сила раствора равна полусумме концентраций всех ионов, умноженных на квадрат их заряда:

$$I = 0.5 \sum (C_i z_i^2) \quad (V.31)$$

Теория Дебая – Хюккеля применима только при концентрациях, не превышающих 0.05 моль/л. Для более концентрированных растворов сильных электролитов количественной теории не существует.

14. Вопросы и задачи

1. Дайте определение понятия раствор.
2. В чем сущность гидратной теории растворов Д.И. Менделеева?
3. Сформулировать закон Генри.
4. Сформулировать закон Рауля. Написать три формулы, являющиеся математическим выражением этого закона.
5. Написать формулы, выражающие зависимость понижения температуры замерзания от концентрации в растворах неэлектролитов и в растворах электролитов.
6. Дать определение криоскопической и эбуллиоскопической постоянной растворителя.
7. Дать определение осмоса и осмотического давления.
8. Написать формулы осмотического давления для растворов неэлектролитов и для растворов электролитов.
9. В чем сущность теории Дебая и Гюккеля?
10. Дать определение активности электролита. Написать формулу, выражающую связь активности с концентрацией.
11. Какой формулой выражается ионная сила раствора электролита?
12. Написать формулу закона разбавления Оствальда.
13. Вычислить давление пара раствора 7,2 г глюкозы ($M = 180$) в 200 г воды при 20°C. Давление пара воды при 20°C равно 2337,8 н/м².

14. В 100г воды растворено 5,3 г глицерина ($M = 92$). Рассчитать: а) осмотическое давление раствора при 20°C ; б) точку замерзания раствора; в) точку кипения раствора. Плотность раствора при 20°C равна $1,01 \text{ г/см}^3$.
 15. Вычислить температуру замерзания: а) 8% -ного раствора сахарозы ($M = 342$); б) 4%-ного раствора хлорида аммония.
 16. При растворении 13 г неэлектролита в 400 г диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ температура кипения, повысилась на $0,453^{\circ}\text{K}$. Определите молекулярную массу растворенного вещества.
 17. Вычислите ионную силу $0,002 \text{ M}$ раствора Al Cl_3 .
 18. Определите средний коэффициент активности $0,001 \text{ M}$ раствора K_2SO_4 .
 19. Раствор, содержащий 0,2380 г оксида углерода (IV) на 1000 г воды замерзает при температуре $-0,0119^{\circ}\text{C}$. Вычислите степень диссоциации в этом растворе.
 20. Степень диссоциации уксусной кислоты в $0,1 \text{ M}$ растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найдите константу диссоциации кислоты.
- При растворении 10 г хлорида аммония в 233 г воды температура понизилась на $2,80$ градуса. Определите энтальпию растворения хлорида аммония.

Решение

При растворении взятого количества соли образуется достаточно разбавленный раствор, удельную теплоемкость которого можно принять равной удельной теплоемкости воды, то есть $4,18$.

Находим общую массу раствора

$$m_{\text{раствора}} = m_{\text{растворителя}} + m_{\text{растворенного вещества}} = 233 + 10 = 243 \text{ г.}$$

Находим количество поглощенной теплоты

$$Q = cm\Delta t = 4,18 \cdot 243 \cdot (-2,80) = -2844 \text{ Дж} = 2,84 \text{ кДж.}$$

Зная Q можно определить ΔH по формуле

$$\Delta H = \frac{Q \cdot M}{m} = \frac{2,84 \cdot 53,5}{10} = 15,2 \text{ кДж/моль.}$$

Глава VI. Электропроводность растворов электролитов

1. Введение

Для всех агрегатных состояний электрическую проводимость подразделяют на четыре типа: металлическую, электролитическую, полупроводимость и электрическую проводимость в газах.

1. Металлическая проводимость обусловлена подвижностью электронов, являющихся носителями зарядов. При увеличении температуры она ухудшается, так как движение электронов через решетку затруднено, вследствие теплового движения атомов в решетке. Вещества, с металлической проводимостью, называются проводниками 1-го рода.

2. Электролитическая проводимость растворов электролитов, обусловлена подвижностью ионов: носителями зарядов являются катионы и анионы. При повышении температуры она улучшается, вследствие понижения вязкости и уменьшения гидратации ионов. Вещества, характеризующиеся электролитической проводимостью, называются проводниками 2-го рода.

3. Полупроводимость твердых тел, возникает вследствие заселенности электронами незаселенной зоны, отделенной от полностью заполненной зоны энергетическим барьером. Полупроводимость увеличивается с повышением температуры.

4. Электрическая проводимость в газах, возникает за счет ионов и электронов.

Электрический ток есть упорядоченное перемещение заряженных частиц. Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются т.н. проводниками второго рода), т.е. электропроводность растворов электролитов обусловлена перемещением ионов в электрическом поле (в отличие от электронной проводимости проводников первого рода).

Величина преимущественного передвижения иона в направлении одного из электродов при прохождении тока через раствор отнесённая к градиен-

ту потенциала 1 В/см, есть абсолютная скорость движения иона. Абсолютные скорости движения ионов имеют величины порядка 0,0005 – 0,003 см²/(В·с). Абсолютные скорости движения катионов U_+ и анионов U_- различаются; это приводит к тому, что ионы разных знаков переносят разные количества электричества.

В растворах электролитов носителями заряда являются катионы и анионы. Поэтому для оценки количество перенесенного электричества равно сумме количества электричества, перенесенного катионами, и части количества электричества, перенесенного анионами, и зависит от концентрации ионов и скорости их движения. Для оценки участия данного вида ионов в переносе электричества пользуются понятием *числа переноса ионов*.

Для бинарного электролита числа переноса для катионов и анионов выражаются следующими уравнениями:

$$t_k = \frac{U_k}{U_k + U_a} \quad (V1.1) \quad t_a = \frac{U_a}{U_a + U_k} \quad (V1.2),$$

где U_k и U_a – абсолютные скорости движения ионов.

Число переноса представляет собой отношение скорости движения данного иона к сумме скоростей движения катиона и аниона.

2. Удельная электропроводность растворов электролитов

Всякий проводник, по которому течет ток, представляет для него определенное сопротивление R , которое, согласно закону Ома, прямо пропорционально длине проводника l и обратно пропорционально площади сечения S ; коэффициентом пропорциональности является удельное сопротивление материала ρ – сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение 1 см²:

$$R = \frac{\rho l}{S}, \text{ Ом} \quad (VI.3)$$

В качестве количественной меры способности раствора электролита проводить электрический ток используют обычно *удельную электропровод-*

ность κ (каппа) – величину, обратную удельному сопротивлению (т.е. величину, обратную сопротивлению столба раствора между электродами площадью 1 см^2 , находящимися на расстоянии 1 см):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \quad \text{или} \quad \text{См} \cdot \text{м} \quad (\text{VI.4})$$

Величина удельной электропроводности электролита зависит от ряда факторов: природы электролита, температуры, концентрации раствора. Удельная электропроводность растворов электролитов (в отличие от электропроводности проводников первого рода) с увеличением температуры возрастает, что вызвано увеличением скорости движения ионов за счет понижения вязкости раствора и уменьшения сольватированности ионов. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора представлена на рис. 25.

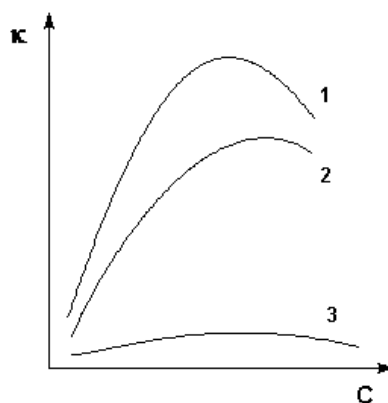


Рис. 25. Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации (1 – H_2SO_4 , 2 – KOH , 3 – CH_3COOH).

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации удельная электропроводность растворов сначала возрастает, достигая некоторого максимального значения, затем начинает уменьшаться. Эта зависимость очень четко выражена для сильных электролитов и значительно хуже для слабых. Наличие максимума на кривых объясняется тем, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов мало зависит от концентрации, и κ сначала растет почти прямо пропорционально числу ионов; с ростом концен-

трации усиливается взаимодействие ионов, что уменьшает скорость их движения. Для слабых электролитов наличие максимума на кривой обусловлено тем, что с ростом концентрации уменьшается степень диссоциации, и при достижении определенной концентрации число ионов в растворе начинает увеличиваться медленнее, чем концентрация. Для учета влияния на электрическую проводимость растворов электролитов их концентрации и взаимодействия между ионами введено понятие молярной электропроводности раствора.

3. Молярная электропроводность растворов электролитов

Молярная электропроводность раствора λ есть величина, обратная сопротивлению раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества и помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. С удельной электропроводностью κ и молярной концентрацией раствора C молярная электропроводность связана следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{1000 \kappa}{C}, \quad \text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1} \quad \text{или} \quad \text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \quad (\text{VI.5})$$

Молярная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов увеличивается с уменьшением концентрации (т.е. увеличением разведения раствора $V = 1/C$), достигая некоторого предельного значения λ_0 , называемого молярной электропроводностью при бесконечном разведении (рис. 26,27).

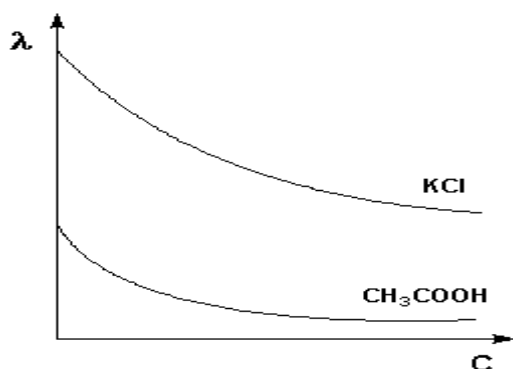


Рис. 26. Зависимость молярной электропроводности от концентрации.

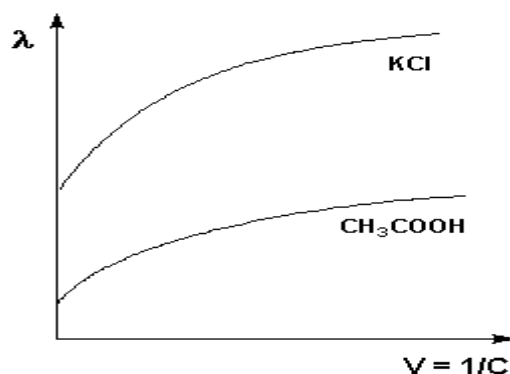


Рис. 27. Зависимость молярной электропроводности от разведения

Для слабого электролита такая зависимость молярной электропроводности от концентрации обусловлена в основном увеличением степени диссоциации с разбавлением раствора. Поэтому можно принять, что отношение молярной электрической проводимости при каком-то конкретном разведении λ_v к молярной электрической проводимости при бесконечном разведении λ_∞ равна соответствующей степени диссоциации:

$$\lambda_v / \lambda_\infty = \alpha_v / \alpha_\infty \quad (\text{VI.6})$$

Поскольку $\alpha_\infty \rightarrow 1$

$$\lambda_v = \alpha_v / \lambda_\infty \quad (\text{VI.7})$$

Надо отметить, что также отношение молярной электрической проводимости при каком-то конкретном разведении λ_v к молярной электрической проводимости при бесконечном разведении λ_∞ есть коэффициент электрической проводимости f_A

$$f_A = \lambda_v / \lambda_\infty \quad (\text{VI.8})$$

В случае сильного электролита с уменьшением концентрации ослабляется взаимодействие ионов между собой, что увеличивает скорость их движения и, следовательно, молярную электропроводность раствора. Последнюю связывает с абсолютными скоростями движения катионов и анионов U_+ и U_- уравнение Аррениуса (VI.9):

$$\lambda = \alpha F (U_+ + U_-) \quad (\text{VI.9})$$

Ф.Кольрауш показал, что в молярную электропроводность бесконечно разбавленных растворов электролитов каждый из ионов вносит свой независимый вклад, и λ_0 является суммой молярных электропроводностей катиона и аниона λ_+ и λ_- (т.н. подвижностей ионов), и сформулировал закон независимости движения ионов:

Молярная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме электролитических подвижностей катиона и аниона данного электролита.

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (\text{VI.10})$$

Подставив в это выражение уравнение Аррениуса (VI.10) и приняв, что при бесконечном разведении степень диссоциации α равна единице, получим:

$$\lambda_0 = F(U_+ + U_-) = FU_+ + FU_- \quad (\text{VI.11})$$

Отсюда

$$\lambda_+ = FU_+; \quad \lambda_- = FU_- \quad (\text{VI.12})$$

Электролитическая подвижность является важнейшей характеристикой иона, отражающей его участие в электропроводности раствора.

Молярная электрическая проводимость, так же как и удельная, зависит от температуры и обычно с увеличением температуры на один градус она увеличивается на 2- 2,5 %. Это опять-таки объясняется увеличением скорости движения ионов. Зависимость молярной электрической проводимости от температуры выражается уравнением

$$\lambda_T = \lambda_{298} [1 + \alpha (T - 298) + \beta (T - 298)^2] \quad (\text{VI.13}),$$

где λ_T и λ_{298} - молярные электрические проводимости при температурах T и 298°K ; α и β – температурные коэффициенты, зависящие от природы ионов и растворителя. Обычно при расчетах используют только коэффициент α , так как β очень мал.

4. Вопросы и задачи

1. Что такое металлическая и электролитическая проводимости и как они зависят от температуры?
2. Как определяют подвижность отдельных ионов? Что такое числа переноса?
3. Какова зависимость λ_v от концентрации для сильных и для слабых электролитов?
4. О чем говорит отношение λ_v/λ_∞ ?

5. Удельная электропроводность 4 % -ного раствора серной кислоты составляет 0,1675 См/ м. Плотность раствора равна 1925,5 кг/м³. Определите молярную электрическую проводимость.
6. Вычислите степень электролитической диссоциации 0,01 М раствора уксусной кислоты, молярная электрическая проводимость которого при 18°C равна 14,74 См · м²/моль. Электрические подвижности Н⁺ и СОО⁻ соответственно равны 315 и 35.
7. Вычислите молярную электрическую проводимость 0,1 М раствора нитрата серебра, если температуру раствора повысить от 25 до 27°C. Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении и температуре 25°C равна 94,3 См · м²/моль, а температурный коэффициент проводимости равен 0,022.

Решение

Воспользуемся зависимостью молярной электрической проводимости от температуры.

$$\lambda_T = \lambda_{298} [1 + \alpha (T - 298) + \beta (T - 298)^2]$$

Значение β так мало, что можем ее пренебречь, тогда

$$\lambda_T = \lambda_{298} [1 + \alpha (T - 298)] \text{ и } \lambda_{300} = \lambda_{298} [1 + \alpha (T - 298)];$$

Далее подставляя данные величины, получим

$$\begin{aligned} \lambda_{300} &= 94,3[1 + 0,022(300 - 298)] = 94,3[1 + (0,022 \cdot 300) - (0,022 \cdot 298)] = \\ &= 94,3[1 + (6,6 - 6,556)] = 94,3 + 4,1492 = 98,54 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}. \end{aligned}$$

8. Найдите величину коэффициента электрической проводимости 0,1 М раствора хлорида калия, удельная электропроводность которого равна $1,28 \cdot 10^{-3}$ См/м. Электрические подвижности ионов К⁺ и Cl⁻ соответственно равны:

$$\lambda_{K^+} = 73,52 \text{ см}^2/\text{ом} \cdot \text{моль}, \lambda_{Cl^-} = 76,34 \text{ см}^2/\text{ом} \cdot \text{моль}.$$

Решение

$$\lambda_v = 1000\chi/C$$

$$\lambda_v = 1000 \cdot 1,28 \cdot 10^{-3}/0,1 = 128 \text{ См} \cdot \text{м}^2$$

Коэффициент электрической проводимости определяется как:

$$f_A = \lambda_v/\lambda_\infty$$

Для решения этого уравнения найдем λ_∞ .

$$\lambda_\infty = \lambda_k + \lambda_a ;$$

Подставив в данное уравнение значения λ_k и λ_a , получим:

$$\lambda_\infty = 73,52 + 76,34 = 149,86 \text{ См} \cdot \text{м}^2$$

Откуда

$$f_A = 128/149,86 = 0,85.$$

9. Удельная электропроводность 10%-ного раствора азотной кислоты составляет 0,1236 См/м. Плотность раствора равна 800 кг/м³. Определите молярную электрическую проводимость раствора.
10. Вычислите степень диссоциации 0,05 М раствора нитрата аммония, если молярная электрическая проводимость при данном разбавлении равна 105,2 См · м² (Т = 298°K). Электрические подвижности ионов NH₄⁺ и NO₃⁻ соответственно равны: 73,4 и 71,44 см²/ом · моль.
11. Вычислите константу электролитической диссоциации 0,05 М раствора гидроксида аммония, если молярная электрическая проводимость при данном разбавлении равна 21,02 См · м², а молярная электрическая проводимость этого же раствора при бесконечном разбавлении равна 150,3 См · м².
12. Вычислите молярную электрическую проводимость 0,05 М раствора серной кислоты, если температуру раствора поднять от 18 до 19°С. Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении и температуре 18°С равна 272,6 См · м², а температурный коэффициент проводимости равен 0,0164.

13. В сосуд для электрической проводимости помещены круглые платиновые электроды диаметром 1,72 см, расстояние между ними 1,71 см. Сосуд заполнен 0,05 М раствором нитрата натрия. При напряжении 0,5 В через данный раствор проходит ток силой 1,85 мА. Рассчитайте удельную и молярную электрические проводимости раствора.

Решение

Электропроводность определим по формуле

$$L = \frac{E}{I} ; 1,85 \text{ мА соответствует } 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ А}$$

Тогда

$$L = 1,85 \cdot 10^{-3} / 0,5 = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1}$$

Т.к. электроды круглые, то площадь определится как:

$$S = \pi r^2 = 3,14 \cdot 0,67^2 = 1,41 \text{ см}^2. \quad \frac{1}{2} d = r$$

Найдем удельную электрическую проводимость

$$\chi = \frac{Ll}{S}; \quad \chi = 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot 1,71 / 1,41 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}.$$

Зная χ определим молярную электрическую проводимость λ_v .

$$\lambda_v = 1000 \chi / C$$

$$\lambda_v = 1000 \cdot 4,5 \cdot 10^{-3} / 0,05 = 90 \text{ См} \cdot \text{м}^2.$$

14. Найдите величину коэффициента электрической проводимости 0,5 М раствора KClO_4 , удельная электрическая проводимость которого равна $2,01 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}$. электролитические подвижности ионов K^+ и ClO_4^- соответственно равны: 73,52 и 67,31 $\text{см}^2/\text{ом} \cdot \text{моль}$.
15. В сосуд для измерения электролитической проводимости помещены круглые платиновые электроды диаметром 1,50 см, расстояние между ними 1,90 см. Сосуд заполнен 0,02 М раствором нитрата серебра. При напряжении 1 В через данный раствор проходит ток силой 2,0 мА. Рассчитайте удельную и молярную электрические проводимости раствора при температуре 25°C.

Глава VII. Электрохимические процессы

1, Введение.

В электродных процессах широко пользуются величиной разности электрических потенциалов или сокращенно просто разностью потенциалов. Электрический потенциал, отвечающей данной точке тела, равен работе, совершаемой силами электрического поля при перемещении единицы положительного электричества из рассматриваемой точки в точку, потенциал которой принят равным нулю. Разность потенциалов, отвечающих двум точкам, равна работе переноса заряда от одной точки к другой.

К электродным процессам относятся две группы процессов:

- 1) процессы возникновения разности потенциалов и, следовательно, электрического тока в результате протекания химической реакции, например в гальванических элементах;
- 2) химические процессы, совершающиеся при электролизе, которые возникают при пропускании электрического тока через раствор и связаны с переходом тока с проводника одного рода в проводник другого рода.

Эти две группы процессов являются во многих случаях взаимно обратимыми. Так, известный свинцовый аккумулятор может служить хорошим примером такой обратимости. При зарядке его с помощью внешнего источника тока осуществляется химическая реакция, которая при использовании заряженного аккумулятора в качестве источника тока протекает в обратном направлении и поддерживает необходимую разность потенциалов.

Еще М.В. Ломоносов отмечал связь между электрическими явлениями и химическими процессами. Опыты Гальвани положили начало изучению электродвижущих сил; А. Вольта, В.В Петров, Б.С. Якоби разрабатывали методы получения постоянных источников тока; Фарадеем были открыты основные количественные законы электролиза.

2. Электрические потенциалы на фазовых границах

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает т.н. двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется двойной электрический слой (рис. 28). Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС Φ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрацией ионов в приэлектродном слое C_0 . При погружении медного электрода в раствор CuSO_4 , содержащий ионы меди в концентрации C возможны три случая:

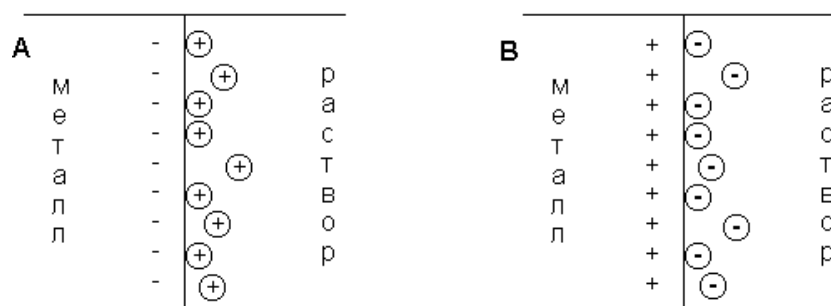


Рис. 28. Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор.

1. $C < C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 28А).

2. $C > C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы SO_4^{2-} (рис. 28В).

3. $C = C_0$. Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

3. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита (рис.29).

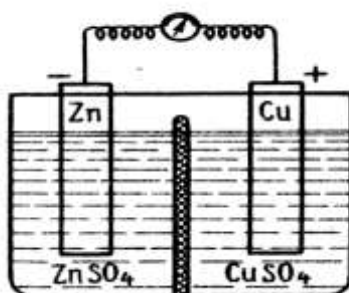
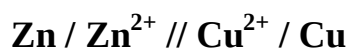


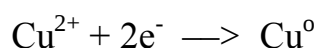
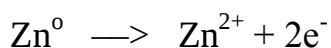
Рис. 29. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Схематически данный элемент изображается следующим образом:

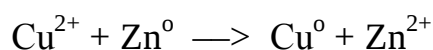


На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризуемое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде q). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на

электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется *анодом*, электрод, на котором идет процесс восстановления – *катодом*. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:



Т.о., гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов) $\Delta\Phi$ и количеством прошедшего по цепи электричества q :

$$dA = \Delta\phi \cdot dq \quad (\text{VII.1})$$

Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно

мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

4. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента E удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода ε , называется ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод – раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины пропорциональны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста (здесь F – постоянная Фарадея, z – заряд иона):

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (\text{VII.2})$$

В уравнении Нернста ε° – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина ε° есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебре-

гают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчет ЭДС элемента Даниэля-Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}} \quad (\text{VII.3})$$

$$\varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{VII.4})$$

$$\varepsilon_{\text{Zn}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] \quad (\text{VII.5})$$

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cu}^{2+}] - \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} - \frac{RT}{2F} \ln[\text{Zn}^{2+}] \quad (\text{VII.6})$$

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \quad (\text{VII.7})$$

Как видно из уравнения (VII.7), ЭДС элемента Даниэля-Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}} \quad (\text{VII.8})$$

Анализируя уравнение (VII.8), можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напро-

тив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{Zn}^{2+}]$ становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при $E = 0$ (т.е. $\varepsilon_{\text{к}} = \varepsilon_{\text{а}}$) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение (VII.8) объясняет также и работоспособность т.н. концентрационных цепей – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями $a_1 > a_2$. Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (\text{VII.9})$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Т.о., работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

5. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы (в отдельную группу выделяются окислительно-восстановительные электроды).

Электроды первого рода

К электродам первого рода относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из металла в раствор либо из раствора в металл. Т.о., электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста (VII.9) с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad (\text{VII.10})$$

Электроды второго рода

Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}] \quad (\text{VII.11})$$

Электроды сравнения

Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом при давлении 101,3 кПа, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода, причем активность ионов H^{+} равна единице (обычно 1М раствор серной кислоты) (рис. 30).

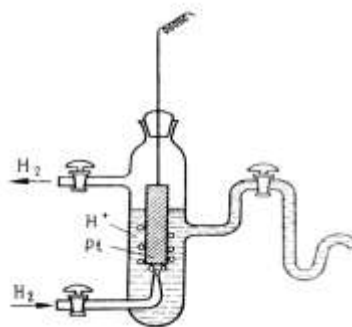


Рис. 30. Водородный электрод

Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:



Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов H^+ в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов H^+ 1 моль/л и давлением водорода 101.3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$\epsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2} \quad (\text{VII.12})$$

Каломельный электрод. Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью Hg_2Cl_2 (рис.31):



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

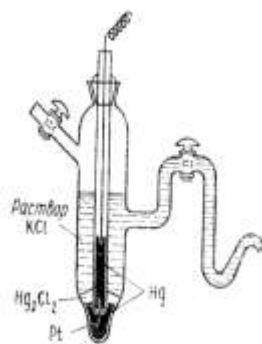


Рис. 31. Каломельный электрод

$$\varepsilon_{\text{КЛМ}} = \varepsilon_{\text{КЛМ}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^{-}] \quad (\text{VII.13})$$

Хлорсеребряный электрод. В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – *хлорсеребряный*, который также обратим относительно анионов хлора (рис.32):

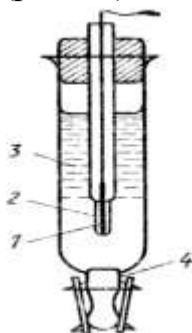


Рис. 32. Хлорсеребряный электрод:

1-серебряная проволока; 2-слой AgCl; 3-раствор HCl или KCl; 4-шлиф.



Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

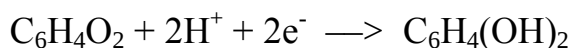
$$\varepsilon_{\text{ХС}} = \varepsilon_{\text{ХС}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^{-}] \quad (\text{VII 14})$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры.

6. Индикаторные электроды.

Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, рН раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным рН и последующим расчетом рН по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяются хингидронный и стеклянный электроды.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ – соединения хинона $C_6H_4O_2$ и гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$, способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода (рис. 33):



Хингидронный электрод является т.н. окислительно-восстановительным электродом (рис.33);



Рис. 33. Хингидронный электрод

зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{ХГ}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ХГ}} + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \varepsilon^{\circ}_{\text{сХГ}} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (\text{VII.15})$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к т.н. ионоселективным или мембранным электродам (рис. 34).

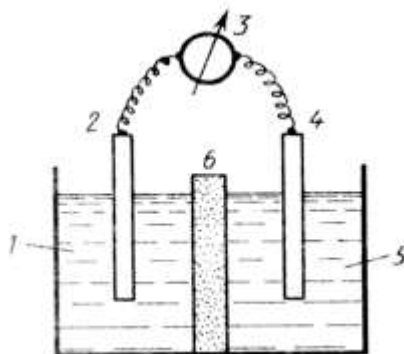


Рис. 34. Схема мембранного электрода:

1-внутренний электродный раствор; 2-внутренний электрод сравнения; 3-гальванометр; 4- внешний электрод сравнения; 5- исследуемый раствор; 6- мембрана.

В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется

раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H^+) выражается уравнением

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon_{ст}^0 + \frac{RT}{F} \ln[H^+] = \varepsilon_{ст}^0 - 2.3 \frac{RT}{F} pH \quad (VII.16)$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал $\varepsilon_{ст}^0$ для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

7. Окислительно-восстановительные электроды

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита (рис.35).

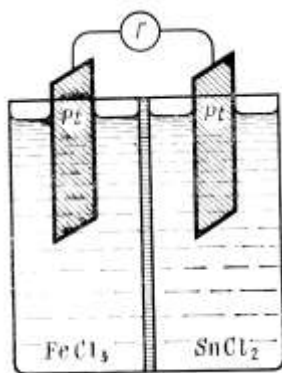


Рис. 35. Окислительно-восстановительный электрод

Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} за счет электронов, полученных от платины, либо окисление ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с передачей электронов платине. Сама платина в электрод-

ном процессе не участвуют, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника 1-го рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется *окислительно-восстановительным* или *редокс-электродом*. Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:

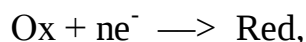


Зависимость потенциала редокс-электрода ε_{RO} от концентрации (активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь n – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon_{\text{RO}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (\text{VII.17})$$

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода, т.к. активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции



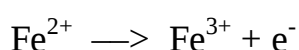
а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения. Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода



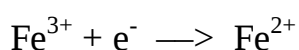
уравнение Нернста будет записываться следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{RO}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{RO}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} \quad (\text{VII.18})$$

При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т.е. на нем будет протекать процесс окисления:



Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом:

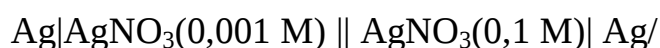


Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном наличии в растворе двух или более окислительно-восстановительных пар. Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.

8. Вопросы и задачи

1. Что такое электроды первого и второго рода?
2. Как устроен водородный электрод?
3. Написать общую формулу электродного потенциала.
4. Что называют окислительно-восстановительным электродом?

5. Как устроен каломельный электрод? Почему его потенциал зависит от концентрации хлористого калия?
6. Каков механизм действия хингидронного электрода?
7. Что такое гальванический элемент?
8. Чему равна э. д. с. и каково направление тока в концентрационной цепи из водородных электродов, заполненных 0,01 н. и 0,001 н. растворами КОН при 27°C, если степень диссоциации КОН равна единице?
9. Э. д. с. Цепи из насыщенного каломельного электрода и водородного, заполненного исследуемым раствором при 25 °C, равна 0,78 В. Найти рН исследуемого раствора?
10. Определить э. д. с. гальванического элемента:



Стандартный электродный потенциал системы $\text{Ag}|\text{Ag}^+$ равен 0,80 В. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе этого элемента?

Решение

Обозначим потенциал левого электрода через E_1 , а правого через E_2 и находим :

$$E_1 = 0,80 + 0,059 \lg 0,001 = 0,80 + 0,059 (-3) = 0,62 \text{ В.}$$

$$E_2 = 0,74 \text{ В.}$$

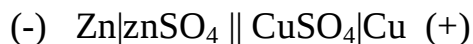
Вычисляем э. д. с. элемента

$$E = E_2 - E_1 = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ В.}$$

Так как $E_1 < E_2$, то левый электрод будет (-), а правый (+).

11. При температуре 298°K и активности ионов $a = 0,005$ потенциал электрода $\text{Cu}|\text{Cu}^+$ равен + 0,2712 В. Вычислите стандартный потенциал медного электрода.

12. Вычислите э. д. с. элемента ($T = 298^\circ\text{K}$):



Молярность раствора ZnSO_4 и CuSO_4 0,1 и 0,01 соответственно. Средние коэффициенты активности ионов составляют $f_{\text{Zn}^{+2}} = 0,16$ и $f_{\text{Cu}^{+2}} = 0,74$.

13. Гальванический элемент состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислить э. д. с. элемента, напишите уравнения электродных процессов и составьте схему элемента.

14. Вычислить активность ионов H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен 0,082 В.

Решение

Из уравнения $E = -0,059\text{Pa}_{\text{H}^+}$ находим

$$\text{Pa}_{\text{H}^+} = -E/0,059 = 0,082/0,059 = 1,39$$

Следовательно

$$-\lg a_{\text{H}^+} = 1,39; \lg a_{\text{H}^+} = -1,39 = 2,61$$

$$a_{\text{H}^+} = 0,041 \text{ моль/л.}$$

15. Константа равновесия $\text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$ при 25°С равна $2 \cdot 10^{-3}$.

Определите соотношение $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, если потенциал изучаемой системы равен 0,645 В.

16. Чему равен потенциал медного электрода в растворе, содержащем 1,6 г CuSO_4 в 200 см^3 раствора при 298°K . Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 0,4.
17. Напишите схему суммарной реакции хингидронного электрода, протекающей на катоде и константу равновесия этой реакции.
18. Сухие батарейки, являются марганцово – цинковым элементом ($\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}||\text{MnO}_2$). В этом элементе (-) – ным электродом является цинк, (+) – ным MnO_2 , уплотненный вокруг угольного стержня. Оба электрода погружены в пасту из опилок и крахмального клейстера, пропитанную концентрированным раствором хлорида алюминия. Напишите схему работы данного элемента.
19. Потенциал водородного электрода в некотором водном растворе равен 0,118 В. Вычислите активности ионов H^+ в этом растворе.
20. Свинцовый аккумулятор состоит из нескольких свинцовых пластин в виде решеток или рам с ребристой поверхностью. Отверстия в этих пластинах замазаны тестом, состоящим из окиси свинца (PbO) и H_2O . Пластины погружены в 22-28%-ный раствор серной кислоты. Напишите схемы реакции, происходящие в свинцовом аккумуляторе.
21. В цинковом концентрационном элементе



Коэффициенты активности цинка Zn^{+2} в растворах этих концентраций соответственно равны: $f_1 = 0,061$, а $f_2 = 0,53$. Вычислите э. д. с. цепи.

Решение

$$E = E_1 - E_2$$

На основании уравнения Нернста можем записать

$$E_1 = E_{\text{zn}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_1$$

$$E_2 = E_{\text{zn}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_2$$

Подставляя численные значения получим

$$E = E_{\text{zn}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_1 - E_{\text{zn}}^0 + 0,059/2 \cdot \lg a_2 \text{ или}$$

$$E = 0,059/2 \cdot (\lg a_1 - \lg a_2)$$

Учитывая, что

$$a_1 = f_1 \cdot c_1 = 0,061 \cdot 1 = 0,061$$

$$a_2 = f_2 \cdot c_2 = 0,53 \cdot 0,01 = 0,0053, \text{ получим}$$

$$E = 0,059/2 \cdot (\lg 0,061 - \lg 0,0053),$$

$$\lg 0,061 = 2,785 = -1,215$$

$$\lg 0,0053 = 3,724 = -2,276$$

$$E = 0,0288 \cdot (-2,276 - 1,215) = 0,0288 \cdot 1,061 = 0,030 \text{ В.}$$

Часть вторая. Коллоидная химия.

Глава VIII. Поверхностные явления.

1. Введение

Все молекулы вещества можно разделить на молекулы внутреннего слоя и молекулы поверхностного слоя. На молекулы внутреннего слоя со всех сторон действуют одинаковые силы и равнодействующая сила равна нулю. Молекулы же поверхностного слоя (рис. VIII.1) подвергаются неодинаковому притяжению со стороны внутренних слоев вещества и со стороны, граничащей с поверхностью.

ным слоем среды. Так, на поверхности раздела жидкость – воздух (газ) молекулы жидкости, находящиеся в поверхностном слое, испытывают большее напряжение со стороны соседних молекул внутренних слоев жидкости, чем со стороны молекул газа. Поэтому свойства поверхностных слоев вещества всегда несколько отличаются от свойств его внутренних частей. Поверхностные свойства оказывают влияние и на другие свойства вещества. Если величина поверхности веществ сравнительно невелика, то эти влияния проявляются слабо. Но по мере увеличения поверхности, происходящего вследствие повышения степени дисперсности вещества или увеличения его пористости, влияние поверхностных свойств начинает проявляться все сильнее и становится значительным в случае, когда вещества обладают сильно развитой поверхностью.

2. Растекание одной жидкости на поверхности другой. Адгезия и когезия.

Гаркинс подробно рассмотрел термодинамику образования новой поверхности, возникающей при соприкосновении двух жидкостей. Если жидкость В растекается изотермически и обратимо на поверхности жидкости А, то поверхность α исчезает и вместо нее появляется поверхность β ; кроме того, образуется поверхность раздела $\alpha\beta$. Уменьшение свободной энергии ΔG , сопровождающее растекание, дается выражением

$$\Delta G = \sigma_{\alpha} - \sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\beta}; \quad (\text{VIII.1})$$

так как

$$A_A = \sigma_{\alpha} - \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\beta}, \quad (\text{VIII.2})$$

$$A_K = 2\sigma_{\beta}, \quad (\text{VIII.3})$$

То

$$\Delta G = A_A - A_K, \quad (\text{VIII.4})$$

где A_A – работа прилипания (адгезия) ; A_K – работа сцепления (когезия) жидкости.

Рассмотрим более подробно процессы адгезии и когезии. Если имеется система, состоящая из молекул однородной жидкости (например, этанол), то для создания новых поверхностей раздела например спирт –воздух потребуется затрата работы. *Работа, затраченная на преодоление сил сцепления между молекулами однородной жидкости, называется когезией.*

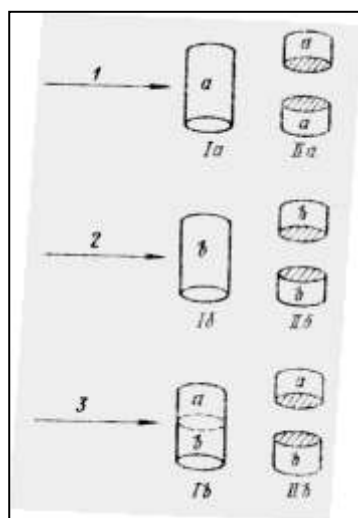


Рис. 36. Схема иллюстрирующая понятия «адгезия» и «когезия»

Пусть теперь имеем систему, состоящую из двух неоднородных жидкостей с некоторой границей раздела (например, вода – масло). Если теперь создать новые поверхности раздела (например, масло – воздух и вода – воздух). *То работа, связанная с преодолением сил сцепления между разными молекулами, называется адгезией*

Сказанное можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рис. 36. Предположим, что в цилиндрическом объеме $1a$ находится спирт a . «Разрежем» этот цилиндр плоскостью, перпендикулярной поверхности цилиндра по направлению стрелки 1. Образуются две поверхности раздела спирт-воздух (они заштрихованы на рис. 36,IIa). Работа когезии будет равна

$$A'_K = 2\sigma_a \quad (\text{VIII.5})$$

Рассмотрим такой же цилиндр 1_b , содержащий теперь масло b . Проведем такую же операцию «разрезания» в направлении стрелки 2. При этом образуются две поверхности масло-воздух. Работа когезии

$$A''_k = 2\sigma_b \quad (\text{VIII.6})$$

Рассмотрим теперь цилиндр, содержащий две жидкости: a и b . Здесь уже имеется поверхность раздела вода-масло. Осуществим процесс «разрезания» по направлению стрелки 3. Тогда работа адгезии равна

$$A_A = \sigma_a + \sigma_b - \sigma_{ab} \quad (\text{VIII.2})$$

Согласно правилу Гаркинса, растекание происходит, если прилипание между двумя жидкостями больше, чем сцепление растекающейся жидкости. Поэтому, при $A_A - A_K > 0$ происходит растекание, а при $A_A - A_K < 0$, растекание не происходит.

Надо отметить, что если жидкость a растекается на поверхности жидкости b , то это не значит, что жидкость b будет обязательно растекаться по поверхности жидкости a . Например, почти все органические жидкости растекаются по поверхности воды, но вода растекается по поверхности очень немногих органических веществ.

Следует отметить, что наличие полярных групп не обязательно, чтобы происходило растекание. Полярные молекулы, однако повышают величину A_A , так что разность $A_A - A_K$ увеличивается. Отсутствие процесса растекания, вызывается высоким значением A_K для данной жидкости.

3. Смачивание. Краевой угол смачивания. Гидрофильные и гидрофобные твердые поверхности.

Более сложные соотношения между межфазными поверхностными натяжениями возникает на границе раздела трех фаз. Так, если на

твердую поверхность 3 (рис.37) нанесена капля воды 1и обе поверхности граничат с воздухом 2, то капля образует с твердой поверхностью краевой угол смачивания θ (измеряемый в водной фазе).

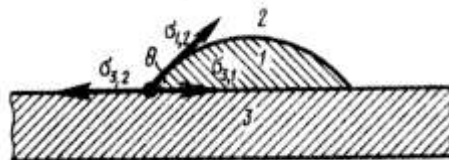


Рис. 37. Смачивание на границе трех фаз:

1- вода; 2- среда; 3- твердая поверхность.

По уравнению Лапласа величина $\cos \theta$ при равновесии связано с межфазными поверхностными натяжениями следующим соотношением:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,2} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{1,3}} \quad (\text{VIII.7}) \quad ,$$

где индексы границ раздела фаз.

Различают три вида смачивания, в зависимости от равновесного краевого угла:

- 1) несмачивание – краевой угол тупой : $180^\circ > \theta > 90^\circ$.
Например, вода на парафине или тефлоне;
- 2) смачивание (ограниченное) – краевой угол острый: $90^\circ > \theta > 0^\circ$.
Например, вода на металле, покрытом оксидной пленкой;
- 3) полное смачивание. Равновесный краевой угол не устанавливается, капля растекается в тонкую пленку. Например, ртуть на поверхности свинца, очищенной от оксидной пленки.

Значение равновесного краевого угла определяется соотношением сил притяжения жидкости к твердому телу и сил взаимного притяже-

ния между частицами самой жидкости. Если силы притяжения жидкости к твердому телу преобладают над взаимным притяжением молекул жидкости, то твердая поверхность смачивается жидкостью (например, капля воды, нанесенная на обезжиренное стекло). Если же силы притяжения жидкости к твердому телу меньше чем силы взаимного притяжения молекул жидкости, то твердая поверхность не смачивается жидкостью (например, нанесение капли ртути на стекло).



Рис. 38. Краевые углы смачивания

На рис. 38 представлены различные варианты смачивания и соответствующие им краевые углы, образующие при нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела. Краевой угол смачивания измеряется со стороны жидкости. В первом случае угол смачивания острый ($\varphi < 90^\circ$), что характеризует хорошую смачиваемость. Во втором случае $\varphi = 90^\circ$. В третьем случае $\varphi > 90^\circ$, что говорит об уменьшении смачивания, которое меньше, чем больше угол φ .

В зависимости от сил взаимодействия между молекулами жидкости и молекулами твердого тела различают три основные группы материалов:

- 1) гидрофильные твердые поверхности, которые смачиваются водой: алмаз, кварц, стекло, целлюлоза, кальцит, многие силикаты, галогениды щелочных металлов, окисленные материалы и др;
- 2) гидрофобные твердые поверхности, которые не смачиваются водой, но смачиваются неполярной жидкостью (бензолом, мылом): графит, уголь, сера, тальк и др;

3) абсолютно гидрофобные твердые поверхности: парафин и другие твердые углеводороды, тефлон, битумы.

Важной характеристикой гидрофильности поверхности является и теплота смачивания, так как гидрофильные поверхности смачиваются водой с положительным тепловым эффектом. Гидрофильность поверхности характеризуется по отношению теплот ее смачивания водой q_1 и бензолом q_2 . Для гидрофильной поверхности

$$\frac{q_1}{q_2} > 1,$$

для гидрофобной

$$\frac{q_1}{q_2} < 1$$

Природу твердой поверхности можно изменить: гидрофильную поверхность сделать гидрофобной (гидрофобизация), а гидрофобную – гидрофильной (гидрофилизация). Для этого гидрофильную твердую поверхность обрабатывают раствором ПАВ. Молекулы ПАВ, ориентируясь таким образом, что их полярные группы обращены к твердой поверхности, а углеводородные радикалы (неполярная часть) – в воздух и сообщают ей гидрофобные свойства. При гидрофилизации, молекулы ПАВ, ориентируясь таким образом, что их неполярные группы обращены к твердой поверхности, а полярные группы в воздух и сообщают ей гидрофильные свойства.

4. Капиллярное давление. Уравнение Томсона.

Капиллярное давление в различных процессах тесно связано со смачиванием. Капиллярное давление возникает из-за искривления поверхности жидкости. Для выпуклой поверхности оно положительно, для вогнутой отрицательно.

Если поверхность раздела жидкости выпуклая (рис. 39), то молекулы из поверхности жидкости (например, молекулы А) втягиваются

внутри жидкости меньшим числом молекул, то есть слабее, чем из плоской поверхности (SAS'), а из вогнутой поверхности (CAC') – большим числом молекул, то есть большим чем из плоской поверхности. Между искривленной и плоской поверхностью раздела существует разность молекулярных давлений, которая называется капиллярным давлением p .

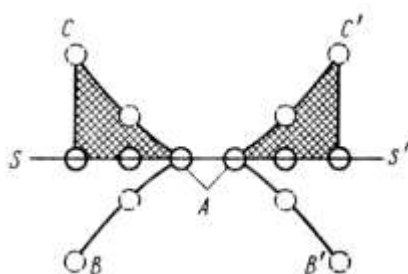


Рис. 39. Выпуклая (BAB'), плоская (SAS') и вогнутая (CAC') поверхности жидкости

Искривление поверхности характеризуют радиусом кривизны r направленным внутрь жидкости при выпуклой и наружу при вогнутой поверхности. Для плоской поверхности $r = \infty$. По уравнению Лапласа

$$p = 2\sigma / r \quad (\text{VIII.8}) \quad ,$$

откуда видно, что для плоской поверхности $p = 0$, для выпуклой $p > 0$ и для вогнутой поверхности $p < 0$.

Если опустить тонкий стеклянный в воду (рис.40а) краевой угол смачивания близок к нулю и поэтому мениск вогнутый. Давление p при этом ниже, чем давление при плоской поверхности. В результате мениск поднимается на высоту h , при которой вес поднятого столба жидкости уравнивает разность давлений между обеими поверхностями. При погружении капилляра в несмачиваемую жидкость (рис. 40б), напротив, происходит опускание жидкости в капилляре на глубину h .

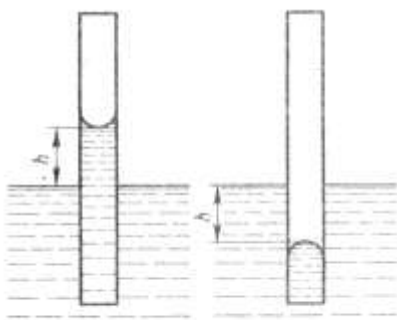


Рис. 40. Капиллярное поднятие (а) и опускание (б) жидкости

На выпуклой поверхности молекулы легче могут перейти в пар, чем на вогнутой поверхности. Давление пара жидкости на выпуклой поверхности больше, а на вогнутой поверхности – меньше, чем давление пара на плоской поверхности жидкости. Эта закономерность выражается уравнением Томсона

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2M}{R T \rho r} \quad (\text{VIII. 9}),$$

Где $\Delta p/p$ – относительное изменение давления насыщенного пара по сравнению с нормальным; M – молекулярная масса; ρ – плотность жидкости; r – радиус капилляра.

Из уравнения Томсона следует, например, что для капель воды с $r = 10^{-8}$ м упругость пара на 10% выше, чем для воды с плоской поверхностью; поэтому если в замкнутой системе содержатся одновременно крупные и мелкие капли, последние перегоняются к крупным каплям. Уравнение Томсона объясняет также более высокую растворимость мелких твердых частиц по сравнению с крупными.

5. Поверхностная энергия. Адсорбция

До сих пор свойства гетерогенных систем описывались с помощью параметров и функций состояния, характеризующих каждую из фаз в целом. Однако свойства участка фазы, примыкающего к её поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую *поверхностную фазу*, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т.е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия g_s частицы, находящейся на поверхности раздела фаз, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы

g_v (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является *поверхностная энергия* G_s - разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности N :

$$G_s = N_s (g_s - g_v) \quad (\text{VIII.10})$$

$$\sigma = \frac{G_s}{S} \quad (\text{VIII.11})$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной её поверхности S . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие *поверхностное натяжение* σ – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз; величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз. Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно, $g_s > g_v$). Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ($\sigma > 0$) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае если $\sigma < 0$, поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Влияние поверхностного слоя фазы на её общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т.е. величиной удельной поверхности фазы S/V (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы G можно представить как сумму поверхностной G_s и объемной G_v энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы:

$$G = G_s + G_v = \sigma S + KV \quad (\text{VIII.12})$$

Разделив это выражение на объем фазы, получаем:

$$\frac{G}{V} = \sigma \frac{S}{V} + K \quad (\text{VIII.13})$$

Из уравнения (VIII.13) следует, что при одном и том же количестве фазы (т.е. неизменном объеме) вклад поверхностной энергии в общую энергию фазы возрастает с увеличением удельной поверхности или, иначе говоря, степени дисперсности (раздробленности) фазы. В случае, когда степень дисперсности фазы невелика (удельная поверхность незначительна), вкладом поверхностной энергии в полную энергию фазы обычно пренебрегают. Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают при изучении *дисперсных систем* – гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной (*дисперсионная среда*), а другая – раздробленной (*дисперсная фаза*).

На границе конденсированной (т.е. твердой или жидкой) фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, поскольку частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа. Согласно принципу минимума свободной энергии, конденсированная фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию. Это может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества. Процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется *адсорбцией*. *Адсорбентом* называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – *адсорбата*.

6. Адсорбция на границе раствор – пар

В жидких растворах поверхностное натяжение σ является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 41 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (т.н. *изотермы поверхностного натяжения*). Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют *поверхностно-активными* (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – *поверхностно-инактивными* (ПИАВ).

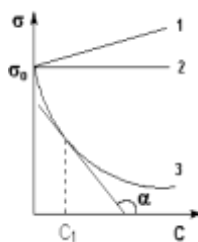


Рис. 41. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (1, 2) и ПИАВ (3)

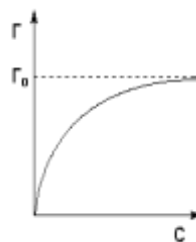


Рис. 42. Изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор – пар

Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т.е. того, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора.

Количественной мерой адсорбции на границе раствор-пар является поверхностный избыток Γ (гамма), равный числу молей растворенного вещества в поверхностном слое. Количественное соотношение между адсорбцией (поверхностным избытком) растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации раствора определяет изотерма адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (\text{VIII.14})$$

График изотермы адсорбции ПАВ представлен на рис. 42. Из уравнения (VIII.14) следует, что направление процесса – концентрирование вещества в

поверхностном слое или, наоборот, нахождение его в объеме жидкой фазы - определяется знаком производной $d\sigma/dC$. Отрицательная величина данной производной соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ($\Gamma > 0$), положительная – меньшей концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора. Величину $g = -d\sigma/dC$ называют также *поверхностной активностью* растворенного вещества. Поверхностную активность ПАВ при некоторой концентрации C_1 определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке $C = C_1$; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} = \operatorname{tg} \alpha \quad (\text{VIII.15})$$

Поверхностную активность вещества обычно определяют при бесконечно малой концентрации раствора; в этом случае величина g_0 зависит только от природы ПАВ и растворителя. Исследуя поверхностное натяжение водных растворов органических веществ, Траубе и Дюкло установили для гомологических рядов поверхностно-активных веществ следующее эмпирическое правило:

В любом гомологическом ряду при малых концентрациях удлинение углеродной цепи на одну группу CH_2 увеличивает поверхностную активность в 3 – 3.5 раза.

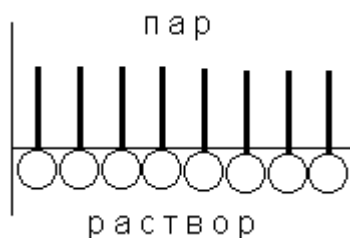


Рис. 43. Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое.

Молекулы большинства ПАВ обладают *дифильным* строением, т.е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеводородный радикал.

Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис. 43). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции Γ (рис. 41-42); при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.

7. Адсорбция на границе твердое тело – газ

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 – 80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требую-

щим энергии активации порядка 40 – 120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум (рис. 44).

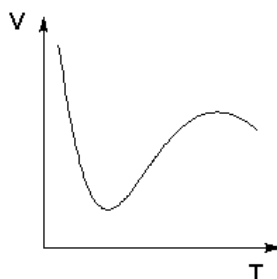


Рис. 44. Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры.

8, Теории адсорбции. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется; рассмотрим поэтому некоторые наиболее распространенные теории адсорбции, описывающие отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое тело – газ или твердое тело – раствор.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра основывается на следующих положениях.

1) Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.

2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.

3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4) Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

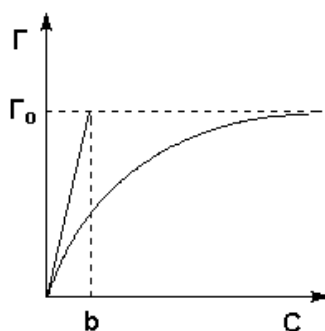


Рис. 45. Изотерма мономолекулярной адсорбции.

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров (x), а скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбата на долю свободных активных центров ($1 - x$):

$$V_D = k_D x \quad (\text{VIII.16})$$

$$V_A = k_A C(1 - x) \quad (\text{.VIII.17})$$

$$k_A C(1-x) = k_D x \quad (\text{VIII.18})$$

Отсюда находим x :

$$x = \frac{k_A C}{k_D + k_A C} \quad (\text{VIII.19})$$

Разделив числитель и знаменатель правой части уравнения (IV.10) на k_A , получим:

$$x = \frac{C}{\frac{k_D}{k_A} + C} = \frac{C}{b + C} \quad (\text{VIII.20})$$

Максимально возможная величина адсорбции Γ_0 достигается при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата, т.е. $x = 1$. Отсюда следует, что $x = \Gamma / \Gamma_0$. Подставив это в уравнение (VIII.20), получаем:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C + b} \quad (\text{V111.21})$$

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{C}{C + b} \quad (\text{V111.22})$$

Уравнение (V111.22) есть изотерма мономолекулярной адсорбции, связывающая величину адсорбции Γ с концентрацией адсорбата C . Здесь b – некоторая постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров. График изотермы адсорбции Лэнгмюра приведен на рис. 45. Константу b можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке $C = 0$.

При описании процесса адсорбции газов в уравнении (V111.22) концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа:

$$\Gamma = \Gamma_{\circ} \frac{P}{P + b} \quad (V111.23)$$

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

9. Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

На практике часто (особенно при адсорбции паров) встречаются т.н. S-образные изотермы адсорбции (рис. 46), форма которых свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.

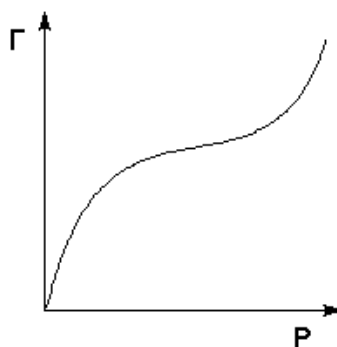


Рис. 46. Изотерма полимолекулярной адсорбции.

Для описания таких изотерм адсорбции М.Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, основанную на следующих основных положениях:

1. Адсорбция вызвана чисто физическими силами.
2. Поверхность адсорбента однородна, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.

4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.

5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

10. Уравнение Фрейндлиха. Изотерма адсорбции.

Теоретические представления, развитые Лэнгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы. Г.Фрейндлих предположил, что число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (т.н. удельная адсорбция x/m) должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенной в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = aC^n \quad (\text{VIII.24})$$

$$\frac{x}{m} = aP^n \quad (\text{V111.25})$$

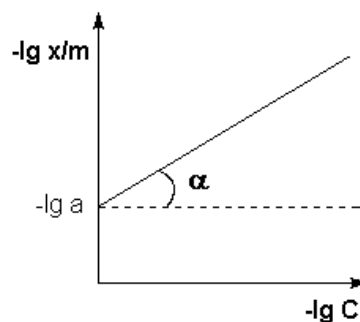


Рис. 47. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах.

Показатель степени **n** и коэффициент пропорциональности **a** в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Логарифмируя уравнения (VIII.24, V111.25) получаем:

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg C + \lg a \quad (\text{V111.26})$$

$$\lg \frac{x}{m} = n \lg P + \lg a \quad (\text{V111.27})$$

Т.о., зависимость логарифма удельной адсорбции от логарифма концентрации (давления) графически выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный **lga**, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен по величине показателю степени при давлении или концентрации (рис. 47):

$$\operatorname{tg} \alpha = n \quad (\text{V111.28})$$

11. Адсорбция на границе твердое тело – раствор

Молекулярная адсорбция из растворов

Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Лэнгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

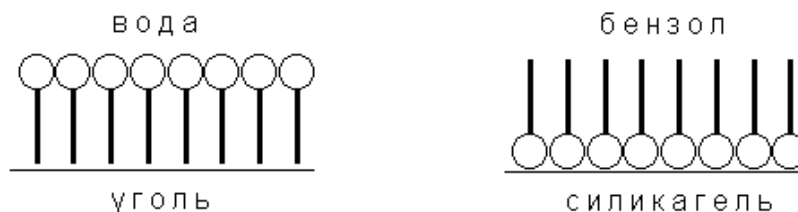


Рис. 48 Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента.

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Молекулы многих органических веществ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок, т.е. являются поверхностно-активными веществами. Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной (рис. 48).

Адсорбция из растворов электролитов

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора или аниона, или катиона определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным; выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

При *специфической адсорбции* адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под

действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее эмпирическое правило:

На поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен дотраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

12. Вопросы и задачи

1. Что такое поверхностная энергия?
2. Какие способы уменьшения поверхностной энергии существуют?
3. Что такое адгезия и когезия ? Каким уравнением они связаны со свободной энергией?
4. Что называется капиллярным давлением? Каким уравнением оно определяется?
5. Напишите уравнение Томсона. Какие явления объясняет это уравнение?
6. Что называется краевым углом смачивания?
7. Как определяют радиусы кривизны выпуклой и вогнутой поверхностей?
8. Что такое теплота смачивания? Что характеризует его величина?

9. В чем сущность гидрофилизации и гидрофобизации поверхностей?

10. Вертикально установленная капиллярная трубка с внутренним диаметром $d = 3 \cdot 10^{-2}$ мм одним концом погружена в жидкость на глубину $h = 3$ см, а вторым соединена с сосудом, в котором поддерживается избыточное давление. Определить, при каком давлении в сосуде будет происходить отрыв пузырьков воздуха от нижнего, погруженного в жидкость конца капилляра. Поверхностное натяжение и плотность жидкости соответственно равны $Q = 72 \cdot 10^{-3}$ Н/м и $\rho = 1 \cdot 10^3$ кг/м³.

соприкосновении с жидкостью пластинка втягивается в нее на глубину

Решение

Пузырек воздуха отрывается, когда давление в сосуде станет равным сумме гидростатического давления столба жидкости, высота которого равна глубине погружения капилляра, и капиллярного давления, действующего на поверхность пузырька:

$$P = h(p_2 - p_1)q + 2Q/r,$$

где r – радиус капилляра, равный в момент отрыва пузырька радиусу кривизны его поверхности. Так как

$$p_2 \gg p_1, \text{ то}$$

$$P = hPq + 2Q/r = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \cdot 9,8 + 2 \cdot 72 \cdot 10^{-3} / 1,5 \cdot 10^{-4} = 125 \text{ кПа}.$$

11. Стеклопластиковая пластинка размером 20х20х0,1 мм подвешена к кварцевой пружине с коэффициентом жесткости $K = 1,43$. Грань пластины 20х0,1 мм горизонтально. При соприкосновении с жидкостью пластина втягивается в нее на глубину $h = 2$ мм. Определить поверхностное натяжение жидкости, если плотность $\rho = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, а краевой угол смачивания $= 0^\circ$.

Решение

Пластина при соприкосновении с жидкостью будет в нее втягиваться под действием силы, равной произведению Q на длину границы контакта пластины, жидкости и воздуха. На частично погруженную пластину, кроме того будет действовать выталкивающая сила. При механическом равновесии эти две силы уравновешены силой жесткости пружины. Поэтому

$$Q(a + b) - abPqh = kh, \text{ где}$$

a и b – размеры горизонтальной грани пластины. Откуда

$$Q = (abPq + k)h/2(a + b) = (20 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \cdot 0,91 + 1,43)2 \cdot 10^{-3}/2(20 \cdot 10^{-3} + 0,1 \cdot 10^{-3}) = 72 \cdot 10^{-3} \text{ н/м.}$$

12. Дать определение адсорбции и назвать ее виды.
13. Какие вещества называют поверхностно-активными? Привести примеры.
14. Вычислить количество теплоты, которое выделится при смачивании 3 кг угля, если теплота смачивания угля водой равна 11, 6 кал/г.
15. Сформулировать правило Траубе и иллюстрировать его примерами.
16. Укажите различие между физической адсорбцией и хемосорбцией.
17. Написать уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра
18. В чем сущность теории адсорбции Поляни?

19. Пользуясь правилом Траубе, найти, во сколько раз поверхностная активность амилового спирта $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ больше поверхностной активности этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
20. Вычислить константу адсорбции пропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ при 15°C из водного раствора с концентрацией 0,12 моль/л. Поверхностное натяжение воды при 15°C равно $73,49 \cdot 10^{-3}$ н/м, а 0,12 М раствора спирта – $63,3 \cdot 10^{-3}$ н/м.

Решение

Используем уравнение Гиббса

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Для приближенных расчетов можно заменить

$$\frac{d\sigma}{dc} \text{ на } \frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma - \sigma_0}{c - c_0}$$

$\Gamma = - \frac{0,12}{8,31 \cdot 10^3 \cdot 298} \cdot \left(\right)$, где σ – поверхностное натяжение раствора, σ_0 – поверхностное натяжение воды; c – концентрация спирта в растворе; c_0 – его концентрация в воде, равная 0.

Концентрация раствора $c = 0,12$ моль/л = $0,23$ кмоль/м³, $R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж/(град · кмоль).

Находим:

$$\frac{63,3 \cdot 10^{-4} - 73,49 \cdot 10^{-3}}{0,12} = 4,2 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

21. Вычислить величину адсорбции пропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ из раствора с концентрацией 0,5 моль/л при 15°C . Поверхностное натяжение раствора и воды при 15°C равны соответственно $54,1 \cdot 10^{-3}$ и $73,49 \cdot 10^{-3}$ н/м.
22. Найти равновесную концентрацию уксусной кислоты, для которой x/m в уравнении Фрейндлиха равна 0,012 кмоль/м², а константы k и n равны соответственно 0,25 и 3,1.

Глава IX. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Введение

Коллоидные системы относятся к дисперсным системам – системам, где одно вещество в виде частиц различной величины распределено в другом. Дисперсные системы чрезвычайно многообразны; практически всякая реальная система является дисперсной. Дисперсные системы классифицируют прежде всего по размеру частиц дисперсной фазы (или степени дисперсности); кроме того, их разделяют на группы, различающиеся по природе и агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Если дисперсионной средой является жидкость, а дисперсной фазой – твердые частицы, система называется взвесью или суспензией; если дисперсная фаза представляет собой капельки жидкости, то систему называют эмульсией. Эмульсии, в свою очередь, подразделяют на два типа: "масло в воде" (когда дисперсная фаза – неполярная жидкость, а дисперсионная среда – полярная жидкость) и "вода в масле" (когда полярная жидкость диспергирована в неполярной). Среди дисперсных систем выделяют также пены (газ диспергирован в жидкости) и пористые тела (твердая фаза, в которой диспергированы газ либо жидкость).

По степени дисперсности выделяют обычно следующие классы дисперсных систем:

Грубодисперсные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых превышает 10^{-7} м.

Коллоидные системы – системы, размер частиц дисперсной фазы в которых составляет $10^{-7} - 10^{-9}$ м. Коллоидные системы характеризуются гетерогенностью, т.е. наличием поверхностей раздела фаз и очень большим значением удельной поверхности дисперсной фазы. Это обуславливает значи-

тельный вклад поверхностной фазы в состояние системы и приводит к появлению у коллоидных систем особых, присущих только им, свойств.

Иногда выделяют молекулярно(ионно)-дисперсные системы, которые, строго говоря, являются истинными растворами, т.е. гомогенными системами, поскольку в них нет поверхностей раздела фаз.

Коллоидные системы, в свою очередь, подразделяются на две группы, резко отличные по характеру взаимодействий между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды – лиофобные коллоидные растворы (золи) и растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), которые ранее называли лиофильными коллоидами. К лиофобным коллоидам относятся системы, в которых частицы дисперсной фазы слабо взаимодействуют с дисперсионной средой; эти системы могут быть получены только с затратой энергии и устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов.

Растворы ВМС образуются самопроизвольно благодаря сильному взаимодействию частиц дисперсной фазы с дисперсионной средой и способны сохранять устойчивость без стабилизаторов. Леофобные коллоиды и растворы ВМС различаются также и структурой частиц, составляющих дисперсную фазу. Для лиофобных коллоидов единицей структуры является сложный многокомпонентный агрегат переменного состава – мицелла, для растворов ВМС – макромолекула.

2. Методы получения коллоидных систем

Коллоидные системы по степени дисперсности занимают промежуточное положение между истинными растворами (молекулярно- или ионно-дисперсными системами) и грубодисперсными системами. Поэтому коллоидные растворы могут быть получены либо путем ассоциации (конденсации) молекул и ионов истинных растворов, либо дальнейшим раздроблением частиц дисперсной фазы грубодисперсных систем.

Методы получения коллоидных растворов также можно разделить на две группы: методы конденсации и диспергирования (в отдельную группу выделяется метод пептизации, который будет рассмотрен позднее). Еще одним необходимым для получения зольей условием, помимо доведения размеров частиц до коллоидных, является наличие в системе стабилизаторов – веществ, препятствующих процессу самопроизвольного укрупнения коллоидных частиц.

Дисперсионные методы

Дисперсионные методы основаны на раздроблении твердых тел до частиц коллоидного размера и образовании таким образом коллоидных растворов. Процесс диспергирования осуществляется различными методами: механическим размалыванием вещества в т.н. коллоидных мельницах, электродуговым распылением металлов, дроблением вещества при помощи ультразвука.

Механические методы. При этом методе применяются специальные машины, работающие по принципу ударного размельчения и растирания измельчаемых веществ. Наибольшее значение из механических устройств для диспергирования веществ имеют шаровые и коллоидные мельницы. Шаровая мельница представляет собой полый цилиндр, в котором находятся стальные или фарфоровые шарики разных размеров. В шаровую мельницу загружают вещество, подлежащее раздроблению, и он с помощью электромотора приводится в быстрое вращение. Измельчение вещества происходит за счет движения шариков, находящихся в цилиндре.

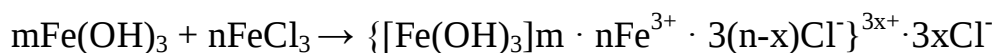
Для получения высокой степени дисперсности, используют коллоидные мельницы. Она представляет собой полый цилиндр, внутри которого находится ротор с лопастями. Диспергирование веществ происходит в зазорах между лопастями ротора и выступами внутри корпуса в результате быстрого вращения вала.

Во всех случаях диспергирование ведут в присутствии стабилизаторов, препятствующих слипанию частиц.

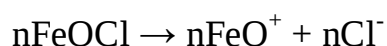
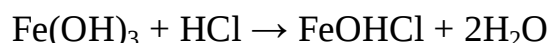
Ультразвуковой метод. Механизм действия ультразвука очень сложный и не изучен до конца. Предполагают, что диспергирование взвешенных в жидкости веществ происходит под действием быстро сменяющихся сжатий и расширений системы, в результате появляются разрывающие силы, ведущие к измельчению вещества.

Метод химического диспергирования. Наиболее распространен *метод пептизации*. Пептизацией (деагрегацией) называется процесс расщепления коагулировавшего золя (коагулята) на первичные частицы – процесс, противоположный коагуляции. Пептизация возможна лишь тогда, когда структура частиц в коагуляте не изменена по сравнению с первоначальной (т.е. когда еще не произошло полного срачивания частиц и они слабо связаны друг с другом). Различают непосредственную и опосредованную пептизацию. Непосредственная пептизация происходит в результате добавления к коагуляту электролита, содержащего потенциалопределяющий ион; в результате его специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы их заряд вновь увеличивается, толщина двойного электрического слоя возрастает. Это приводит к тому, что силы отталкивания между частицами начинают преобладать над силами притяжения; происходит деагрегация – распад образовавшегося ранее агрегата из слипшихся частиц. Опосредованная пептизация вызывается добавлением в систему вещества, химическое взаимодействие которого с поверхностью коагулята приводит к высвобождению потенциалопределяющих ионов. Например, коагулировавший золь гидроксида железа(III) может быть пептизирован добавлением в систему либо какой-либо соли железа (непосредственная пептизация), либо соляной кислоты (опосредованная пептизация).

Процесс непосредственной пептизации схематически можно представить следующим образом:



Примером посредственной пептизации является получения того же золя гидроксида железа (111) действием соляной кислоты на осадок гидроксида железа (111). При этом часть молекул гидроксида (111) взаимодействует с соляной кислотой с образованием хлороксида железа FeOCl . Это соединение (точнее ионы FeO^+), адсорбируясь на поверхности частиц осадка гидроксида железа (111), переводят его в коллоидное состояние:



К химическим методам измельчения относится и метод самопроизвольного диспергирования. Он заключается в том, что коллоидные растворы получаются путем растворения вещества в соответствующих растворителях. Например, растворением в воде крахмала, желатина или агар-агара получают соответствующие коллоидные растворы.

Метод электрического распыления. При этом методе через какую-либо дисперсионную среду, пропускают электрический ток между электродами, изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить. При этом один электрод распыляется в дисперсионной среде образуя коллоидный раствор. Обычно этот метод применяют для получения коллоидных растворов драгоценных металлов.

Методы конденсации

Различают два метода конденсации – физический и химический.

Методы физической конденсации. При физическом методе получения золь в основе главным образом лежат процессы конденсации паров в вакууме

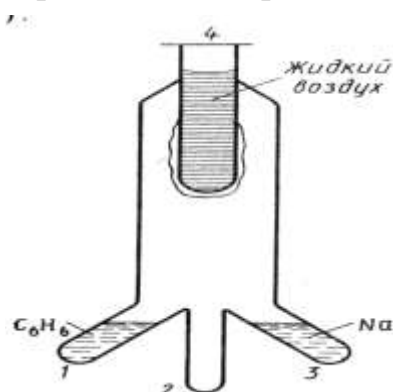


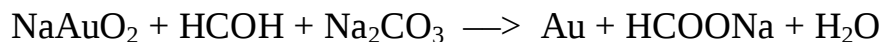
Рис. 49. Схема прибора С.З. Рогинского и А.И. Шальникова:

1,3 – отростки для бензола и натрия; 2 – отросток для сбора коллоидного раствора; 4 – пробирки с жидким воздухом или азотом

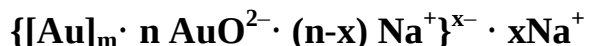
На поверхности сосуда, охлажденной жидким воздухом (рис. 49). При получении коллоидного раствора в отростках 1 и 3 прибора подвергаются испарению одновременно диспергируемое вещество (например натрий) и дисперсионная среда (например бензол) при температуре 400°C . Пары этих веществ конденсируются на поверхности сосуда 4, охлаждаемого жидким воздухом до -100°C ; при этом охлажденный твердый бензол, намерзающий на стенках, содержит затвердевший натрий. После удаления из сосуда 4 жидкого воздуха температура постепенно повышается, оттаявшая смесь бензола с натрием попадает в отросток 2, образуя коллоидный раствор натрия в бензоле. Этот метод используют при получении золь щелочных металлов в органических растворителях (бензоле, толуоле, гексане и др.)

Замена одного растворителя другим. При замене одного растворителя другим можно перевести растворенное вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном раздроблении, в коллоидное раздробление. Для этого необходимо иметь два смешивающихся между собой растворителя, один из которых хорошо растворяет вещество, а другой не растворяет. В качестве примера можно привести образование гидрозоля канифоля. Канифоль хорошо растворим в спирте и почти нерастворим в воде. При добавлении спиртового раствора канифоля в воде происходит резкое понижение растворимости канифоля, в результате чего молекулы соединяются в коллоидные частицы и образуется коллоидный раствор.

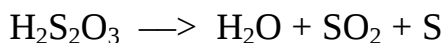
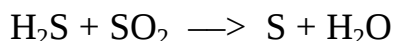
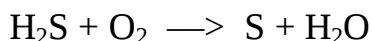
Коллоидные растворы можно получать также и *методом химической конденсации*, основанном на проведении химических реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или малорастворимых веществ. Для этой цели используются различные типы реакций – разложения, гидролиза, окислительно-восстановительные и т.д. Так, красный золь золота получают восстановлением натриевой соли золотой кислоты формальдегидом:



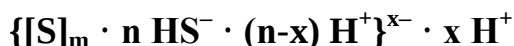
Строение мицеллы данного золя можно представить следующей схемой (см. разд. 4.2.2):



Аналогичным образом получают золь серебра из разбавленных растворов нитрата серебра. Золь серы может быть получен окислением сероводорода кислородом в водном растворе, действием на сероводород сернистого газа либо разложением тиосерной кислоты:

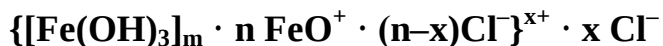


Строение золя серы можно представить схемой:



Золи могут быть получены также в результате реакций ионного обмена, в результате которых выделяется нерастворимая соль, образующая при определенных условиях коллоидный раствор; так получают, например, золь иодида серебра (см. ниже).

Процесс гидролиза различных солей может приводить к образованию коллоидных растворов нерастворимых гидроксидов или кислот; так получают, например, золь гидроксида железа (III), имеющий следующее строение:



Вещество, находящееся в молекулярно-дисперсном состоянии, можно перевести в коллоидное состояние при замене одного растворителя другим — т.н. *методом замены растворителя*. В качестве примера можно привести получение золя канифоли, которая не растворяется в воде, но хорошо растворима в этаноле. При постепенном добавлении спиртового раствора канифоли к воде происходит резкое понижение растворимости канифоли, в ре-

зультате чего образуется коллоидный раствор канифоли в воде. Аналогичным образом может быть получен гидрозоль серы.

3. Очистка коллоидных систем

Некоторые молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем используют для очистки зольей от электролитов и молекулярных примесей, которыми полученные золи часто бывают загрязнены. Наиболее распространенными методами очистки коллоидных систем являются *диализ*, *электродиализ* и *ультрафильтрация*, основанные на свойстве некоторых материалов – т.н. полупроницаемых мембран (коллодия, пергаменты, целлофана и т.п.) – пропускать ионы и молекулы небольших размеров и задерживать коллоидные частицы. Все полупроницаемые мембраны представляют собой пористые тела, и непроницаемость их для коллоидных частиц обусловлена тем, что коэффициент диффузии для коллоидных частиц значительно (на несколько порядков) меньше, чем для ионов и молекул, имеющих намного меньшие массу и размеры.

Диализ. Это процесс освобождения коллоидных растворов от примесей, способных проникать через полупроницаемые мембраны. Процесс очистки основан на способности примесных ионов и молекул малых размеров свободно проникать через полупроницаемые мембраны, тогда как крупные коллоидные частицы и молекулы высокомолекулярных соединений такой способностью не обладают.

Полупроницаемыми мембранами могут быть различные растительные,

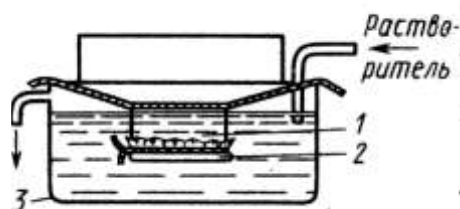


Рис. 50. Схема диализатора:

1 – коллоидный раствор; 2 – полупроницаемая мембрана; 3 – сосуд

животные и искусственные материалы; их можно приготовить из пергаменты, бычьего, свиного и рыбьего пузыря, из коллодия, целлофана и т. д. На рис. 50 изображен простейший диализатор. В нем очищаемый золь контактирует с проточной дистиллированной водой через полупроницаемую мембрану. Чем больше разность концентрации коллоида по обе стороны мембраны, тем эффективнее идет диализ

Диализ является очень медленным процессом; для более быстрой и полной очистки золь применяют электродиализ.

Электродиализ. Этот метод представляет с собой ускоренный процесс диализа с применением электрического тока. В электродиализаторах различных конструкций имеется три камеры (рис. 51) с внутренними стенками из полупроницаемых мембран.

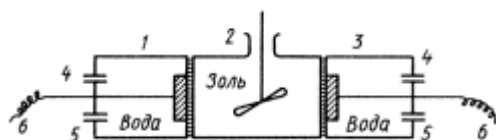


Рис. 51. Схема электродиализатора:

1,2,3 – камеры; 4 – отверстие для выхода воды; 5 – отверстие для подачи воды; 6 – отверстие для ввода электродов.

Электродиализатор состоит из трех частей; в среднюю часть, отделенную от двух других полупроницаемыми мембранами, за которыми помещены электроды, наливается золь. При подключении к электродам разности потенциалов катионы содержащихся в золе электролитов диффундируют через мембрану к катоду, анионы – к аноду. Преимущество электродиализа заключается в возможности удаления даже следов электролитов (необходимо помнить, что степень очистки ограничивается устойчивостью коллоидных частиц; удаление из золя ионов-стабилизаторов приведет к коагуляции).

Еще одним методом очистки золь является ультрафильтрация – отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования под давлением через полупроницаемые мембраны. При ультрафильтрации коллоидные части-

цы остаются на фильтре (мембране), а фильтрат, содержащий электролиты, переходит в растворитель. Для ускорения ультрафильтрацию проводят под давлением. Разность давлений получают либо создавая разрежение под фильтром (ультрофильтрация в вакууме), либо производя давление

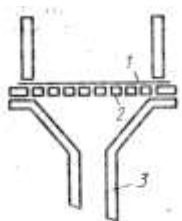


Рис. 52. Схема воронки с ультрафильтром:

1 – мембрана; 2 – пористая пластинка; 3 - воронка

На фильтрующийся раствор (ультрофильтрация под давлением). Для ультрафильтрации в вакууме применяют специальную воронку (рис. 52), которую на пробке или на шлифах вставляют в сосуд, соединенный с вакуумным насосом.

4. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от истинных растворов, только эти свойства у золь и растворов ВМС выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

Все их молекулярно-кинетические свойства обусловлены броуновским движением.

Частицы дисперсной фазы золя под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического (теплого или броуновского) движения. Броуновское движение совершенно не зависит от природы вещества; оно изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Путь, который проходит частица определить невозможно, так как постоянно меняет направление и скорость перемещения.

Это заставило в теорию броуновского движения вместо средней квадратичной скорости для газовых молекул ввести несколько иное понятие – среднее квадратичное смещение, или средний сдвиг $\pm \Delta \bar{x}$, как проекцию расстояния между двумя положениями частицы А и В за время t двух смежных наблюдений (рис.53).

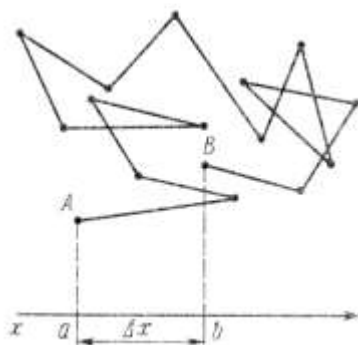


Рис.53. Схема броуновского движения частиц

Эйнштейн показал, что среднее значение квадрата смещения частицы $\Delta \bar{x}^2$, вычисленное из большого числа измерений смещения Δx за промежутки времени t , можно найти из уравнения

$$\frac{\Delta \bar{x}^2}{t} = \frac{RT}{3\pi N a \eta r} \quad (1X.1),$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; N_a – постоянная Авогадро; η – вязкость среды; r – радиус взвешенных частиц.

Эйнштейн, также установил связь коэффициента диффузии D со средним сдвигом

$$\Delta \bar{x}^2 = 2Dt \quad (1X.2),$$

а D определяется соотношением

$$D = kT/f \quad (1X.3),$$

где k – постоянная Больцмана; f – коэффициент трения для растворенных молекул ($\text{Н} \cdot \text{с/м}$).

Частица со стороны растворителя испытывает силу трения, которая равна произведению f на скорость молекулы. Стокс показал, что для сферической частицы

$$F = 6\pi\eta r \quad (1X.4),$$

где η – вязкость растворителя; r – радиус частицы.

Сопоставляя уравнения (1X.3) и (1X.4), получим

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1X.5)$$

Уравнения (1X.3) и (1X.5) выражают физический смысл коэффициента диффузии. Величина kT – мера тепловой, или кинетической, энергии молекулы. Отношения двух противоположных величин кинетической энергии и вязкости определяет, насколько легко частица растворенного вещества диффундирует в растворе.

5. Оптические свойства коллоидных систем

Особые оптические свойства коллоидных растворов обусловлены их главными особенностями: дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства дисперсных систем в значительной степени влияют размер и форма частиц. Прохождение света через коллоидный раствор сопровождается такими явлениями, как поглощение, отражение, преломление и рассеяние света. Преобладание какого-либо из этих явлений определяется соотношением между размером частиц дисперсной фазы и длиной волны падающего света. В грубодисперсных системах в основном наблюдается отражение света от поверхности частиц. В коллоидных растворах размеры частиц сравнимы с длиной волны видимого света, что предопределяет рассеяние света за счёт дифракции световых волн.

Светорассеяние в коллоидных растворах проявляется в виде опалесценции – матового свечения (обычно голубоватых оттенков), которое хорошо заметно на тёмном фоне при боковом освещении золя. Причиной опалесценции является рассеяние света на коллоидных частицах за счёт дифракции. С опалесценцией связано характерное для коллоидных систем явление – эффект Тиндаля: при пропускании пучка света через коллоидный раствор с направлений, перпендикулярных лучу, наблюдается образование в растворе светящегося конуса (Рис.54).

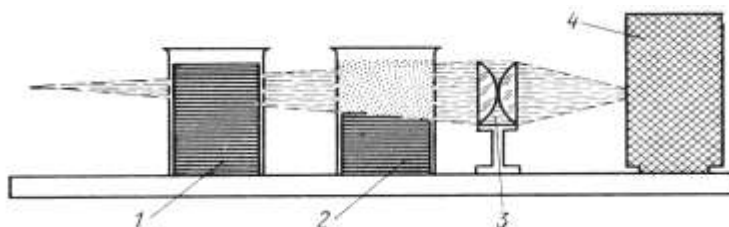


Рис. 54. Эффект Тиндаля:

1- стакан с раствором NaCl; 2 – стакан с коллоидным раствором; 3 – оптическая линза; 4 – настольная лампа со светопроницаемым футляром.

Процесс дифракционного светорассеяния на частицах, размер которых значительно меньше длины волны описывается уравнением Рэлея, связывающим интенсивность рассеянного единицей объёма света I с числом частиц в единице объёма ν , объёмом частицы V , длиной волны λ и амплитудой A падающего излучения и показателями преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды n_1 и n_2 соответственно:

$$I = \frac{24 \nu \pi^2 V^2 A^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) \quad (1X.6)$$

Из уравнения (1X.6) видно, что, чем меньше длина волны падающего излучения, тем больше будет рассеяние. Следовательно, если на частицу падает белый свет, наибольшее рассеивание рассеяние будут испытывать синие и фиолетовые компоненты. Поэтому в проходящем свете коллоидный раствор будет окрашен в красноватый цвет, а в боковом, отраженном – в голубой.

На использовании эффекта Тиндаля основывается *ультрамикроскоп* – прибор, позволяющий наблюдать коллоидные частицы размером более 3 нанометров в рассеянном свете (в обычном микроскопе можно наблюдать частицы с радиусом не менее 200 нм из-за ограничений, связанных с разрешающей способностью оптики). Прямым наблюдением с помощью ультрамикроскопа нельзя определить размер частиц, но можно подсчитать число частиц в единице объёма V .

Зная плотность вещества ρ и массовую концентрацию золя C , находят объем V .

$$V = C/\nu\rho = 4/3\pi r^3 \quad (1X.7),$$

где r – средний радиус частиц.

На сравнении интенсивности светорассеяния зольей, один из которых имеет известную концентрацию (степень дисперсности), основан метод определения концентрации либо степени дисперсности золя, называемый нефелометрией.

Пусть имеется два раствора золя AgI одинаковой концентрации, но различной дисперсности. Размеры частиц обоих растворов будут равны

$$r_1 = \sqrt[3]{\frac{I_1}{k^1 \cdot C}} \quad (1X.8)$$

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{I_2}{k^1 \cdot C}} \quad (1X.9), \text{ откуда}$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt[3]{\frac{I_1}{I_2}} \quad (1X.10)$$

Если для одного золя, являющегося эталоном, радиус частиц известен, то можно определить степень дисперсности другого золя. В другом случае, когда золи отличаются между собой концентрацией, но содержат частицы одинакового размера, то

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2} \quad (1X.11),$$

то есть, сравнивая интенсивности светорассеяния, можно определить концентрацию исследуемого золя.

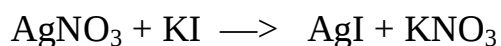
6. Электрические свойства коллоидных систем.

Строение коллоидной мицеллы

Лифобные коллоиды обладают очень высокой поверхностной энергией и являются поэтому термодинамически неустойчивыми; это делает возможным самопроизвольный процесс уменьшения степени дисперсности дисперсной фазы (т.е. объединение частиц в более крупные агрегаты) – *коагуля-*

цию золей. Тем не менее золям присуща способность сохранять степень дисперсности – агрегативная устойчивость, которая обусловлена, во-первых, снижением поверхностной энергии системы благодаря наличию на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы, имеющих одноименный электрический заряд.

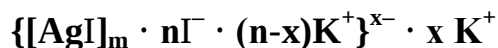
Строение структурной единицы лиофобных коллоидов – *мицеллы* – может быть показано лишь схематически, поскольку мицелла не имеет определенного состава. Рассмотрим строение коллоидной мицеллы на примере гидрозоля иодида серебра, получаемого взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра и иодида калия:



Коллоидная мицелла золя иодида серебра (см. рис. 55) образована микрокристаллом иодида серебра, который способен к избирательной адсорбции из окружающей среды катионов Ag^+ или иодид-ионов. Если реакция проводится в избытке иодида калия, то ядро будет адсорбировать иодид-ионы; при избытке нитрата серебра микрокристалл адсорбирует ионы Ag^+ . В результате этого микрокристалл приобретает отрицательный либо положительный заряд; ионы, сообщаящие ему этот заряд, называются *потенциалопределяющими*, а сам заряженный кристалл – *ядром мицеллы*. Заряженное ядро притягивает из раствора ионы с противоположным зарядом – *противоионы*; на поверхности раздела фаз образуется двойной электрический слой. Некоторая часть противоионов адсорбируется на поверхности ядра, образуя т.н. *адсорбционный слой противоионов*; ядро вместе с адсорбированными на нем противоионами называют *коллоидной частицей* или *гранулой*. Остальные противоионы, число которых определяется, исходя из правила электронейтральности мицеллы, составляют *диффузный слой противоионов*; противои-

ионы адсорбционного и диффузного слоев находятся в состоянии динамического равновесия адсорбции – десорбции.

Схематически мицелла золя иодида серебра, полученного в избытке иодида калия (потенциалопределяющие ионы – анионы Γ^- , противоионы – ионы K^+) может быть изображена следующим образом:



При получении золя иодида серебра в избытке нитрата серебра коллоидные частицы будут иметь положительный заряд:

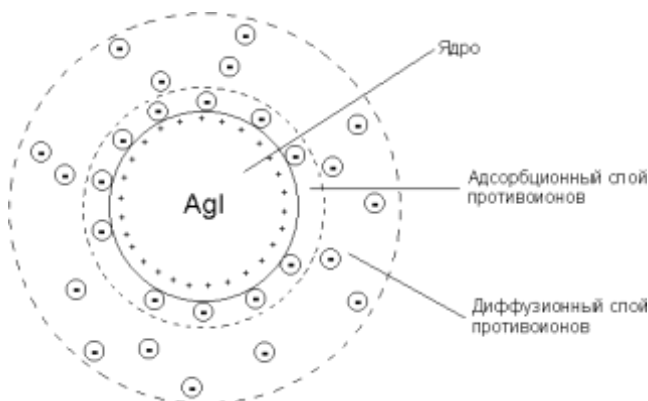
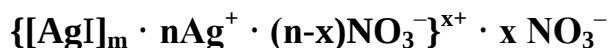


Рис. 53. Строение коллоидной мицеллы

Агрегативная устойчивость золь обусловлена, таким образом, рядом факторов: во-первых, снижением поверхностной энергии дисперсной фазы (т.е. уменьшения движущей силы коагуляции) в результате образования двойного электрического слоя и, во-вторых, наличием кинетических препятствий для коагуляции в виде электростатического отталкивания имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов. Еще одна причина устойчивости коллоидов связана с процессом гидратации (сольватации) ионов. Противоионы диффузного слоя сольватированы; эта оболочка из сольватированных противоионов также препятствует слипанию частиц.

7. Двойной электрический слой и электрокинетические свойства коллоидных систем.

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая теория строения ДЭС была разработана Гельмгольцем; в представлении Гельмгольца двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС ϕ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r (рис. 56а). Позднее Гуи предложил другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьшение электрического потенциала ДЭС ϕ с увеличением расстояния r в этом случае происходит нелинейно (рис. 56б).

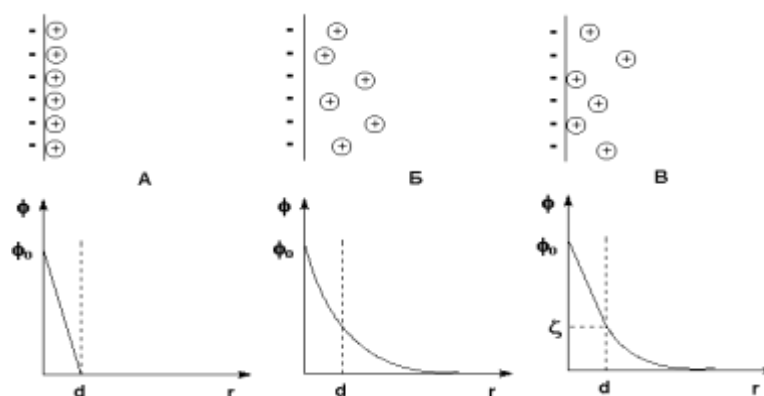
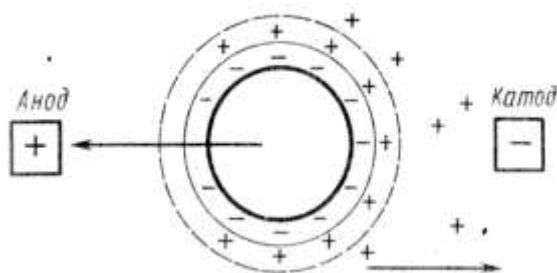


Рис. 56. Строение ДЭС: а) – по Гельмгольцу, б) – по Гуи, в) – по Штерну. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния.

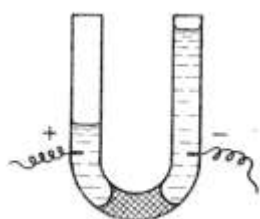
Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая как адсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя т.н. *слой Гельмгольца* (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (т.н. слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют *электрокинетическим потенциалом* (см. рис.56в). Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. По-

скольку ζ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую.



Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна ζ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется *электрофорезом*. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться. Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание. Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется *электроосмосом*.



Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название *электрокинетических явлений*.

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля E и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды ϵ и обратно пропорциональны вязкости среды η . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе U связана с величиной ζ -потенциала уравнением Гельмгольца-Смолуховского (K – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц $K = 6$):

$$\zeta = \frac{K\pi\eta U}{\epsilon \cdot E} \quad (1X.12)$$

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (т.н. электрокинетические явления второго рода) называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания. *Потенциал седиментации* (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести). *Потенциал протекания* (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (например, при продавливании электролита через пористое тело).

8. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидных систем.

Песков предложил два типа устойчивости – кинетическую (седиментационную) и агрегативную. Под кинетической устойчивостью понимают свойство дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии, не оседаясь, а распределяясь по высоте в соответствии с гипсометрической формулой Лапласа – Перрена:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{NaV/RT(d-\rho)} \quad (1X.13),$$

n_1/n_2 - относительное изменение числа частиц в единице объема в двух слоях жидкости, отстоящих на расстояние h (слой 2 выше слоя 1); N_a – постоянная Авогадро; V – объем отдельной частицы; d – плотность частицы; ρ – плотность среды.

Опыт показывает, что размер частиц со временем, и особенно при повышении температуры, становится больше, т.е. происходит слипание частиц (агрегация). Более крупные агрегаты коллоидных частиц продолжают сталкиваться друг с другом, слипаясь при столкновении и, наконец, дисперсная фаза выпадает в осадок. Этот тип устойчивости и есть агрегативная.

Таким образом, агрегативная устойчивость коллоидных систем есть способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности этой фазы в целом.

Кинетическая устойчивость золя, таким образом, прямо пропорциональна степени дисперсности золя. Заметное оседание частиц в системе, обладающей высокой кинетической устойчивостью, можно вызвать при помощи центрифугирования золя, используя значительные по величине центробежные силы, что многократно увеличивает силу, действующую на частицу и способствующую её оседанию (современные ультрацентрифуги работают при ускорениях свыше 400000g).

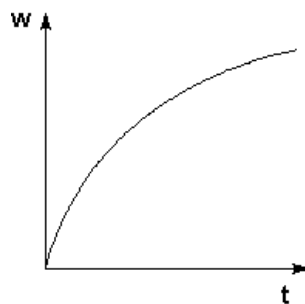


Рис. 57. Кривая седиментации

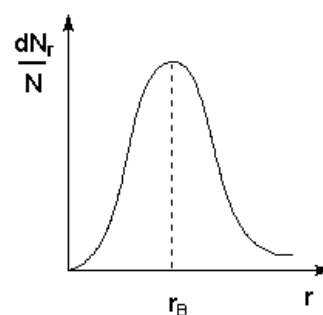


Рис. 58. Кривая распределения

Методы седиментации и ультрацентрифугирования применяются для изучения *полидисперсности* коллоидных систем, обусловленной существованием в коллоидных системах частиц различных размеров. Изучение полидисперсности коллоидных систем для установления количественного распределения частиц по размерам (т.н. кривых распределения) – *седиментационный анализ* – производится при помощи измерения возрастания веса осевших частиц w со временем. По результатам такого исследования строят кривые седиментации (рис. 57). Проводя анализ кривой седиментации, можно рассчитать кривую распределения для данной системы, которая характеризует относительное содержание в системе частиц разного размера (рис. 58). Обычно кривые распределения содержат один максимум, который соответствует r_b – наиболее вероятному радиусу частиц дисперсной фазы.

9. КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Как было показано выше, лиофобные коллоиды являются термодинамически неустойчивыми системами, существующими благодаря стабилизации за счет возникновения двойного электрического слоя. Изменение состояния ДЭС может, следовательно, привести к потере агрегативной устойчивости – слипанию частиц в более крупные агрегаты, т.е. коагуляции золя. Коагуляция зольей может быть вызвана различными факторами: прибавлением электролитов, нагреванием или замораживанием, механическим воздействием, ультрацентрифугированием и т.д. Наиболее важным и изученным фактором коагуляции гидрофобных коллоидов является воздействие на них растворов электролитов.

Для коагуляции зольей электролитами установлен ряд эмпирических закономерностей.

1. Для начала коагуляции золя необходима некоторая минимальная концентрация электролита, называемая *порогом коагуляции* γ .

Дерягин и Ландау установили, что порог коагуляции определяется следующим уравнением:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (1X.14),$$

где C - константа; ε – диэлектрическая проницаемость; A – константа ван-дер-ваальсового притяжения; e – заряд электрона; z – зарядность коагулирующего иона; k – константа Больцмана.

2. Коагулирующим действием обладает тот из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц, причем коагулирующее действие иона тем сильнее, чем больше его заряд (правило Шульце – Гарди или правило значности). Величины порогов коагуляции двухзарядных ионов примерно на порядок, а трехзарядных – на два порядка меньше, чем для однозарядных ионов. Правило значности имеет приближенный характер и справедливо только для неорганических ионов; некоторые однозарядные органические ионы обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные неорганические ионы, что обусловлено их сильной специфической адсорбируемостью.

3. В рядах неорганических ионов с одинаковыми зарядами коагулирующее действие возрастает с уменьшением гидратируемости ионов; например, в ряду однозарядных катионов щелочных металлов коагулирующее действие возрастает от лития к рубидию:

$$\gamma (\text{Li}^+) > \gamma (\text{Na}^+) > \gamma (\text{K}^+) > \gamma (\text{Rb}^+)$$

Ряды, в которые сгруппированы по возрастанию либо по убыванию коагулирующего действия ионы с одинаковым зарядом, называют *лиотропными рядами*.

4. В осадках, получаемых при коагуляции зольных электролитами, всегда присутствуют ионы, вызвавшие коагуляцию.

5. При коагуляции зольных смесей электролитов сравнительно редко наблюдается их независимое (аддитивное) действие; обычно имеет место взаимное усиление либо ослабление коагулирующего действия (синергизм либо антагонизм ионов).

10. Механизм и кинетика коагуляции зольей электролитами

Необходимому для коагуляции сближению частиц дисперсной фазы препятствует, как было показано выше, электростатическое отталкивание имеющих одноименный заряд коллоидных частиц и противоионов и взаимодействие сольватных оболочек противоионов диффузного слоя. При добавлении к золю раствора электролита имеющееся равновесие адсорбции – десорбции между противоионами адсорбционного и диффузного слоев смещается в сторону адсорбции вследствие увеличения в дисперсионной среде концентрации ионов, имеющих заряд, противоположный заряду ядра (ионы с одноименным зарядом в равновесии адсорбции – десорбции не участвуют). Адсорбция дополнительного числа противоионов приводит к уменьшению заряда коллоидных частиц, уменьшению числа противоионов диффузного слоя (уменьшению толщины ДЭС) и, следовательно, к снижению агрегативной устойчивости золя. При достижении некоторого предельного значения заряда коллоидные частицы получают возможность сближения и объединения в более крупные агрегаты за счет ван-дер-ваальсовых сил; иными словами, происходит коагуляция золя.

Очевидно, что, поскольку при адсорбции многозарядных противоионов заряд коллоидной частицы уменьшается быстрее, чем при адсорбции того же числа однозарядных противоионов; адсорбируемость неорганических ионов с увеличением их заряда также возрастает. Следствием этого и является тот факт, что величина порога коагуляции для неорганических ионов будет тем меньше, чем больше заряд иона – коагулянта (величина порога коагуляции γ обратно пропорциональна заряду иона – коагулянта в шестой степени z^6).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимо-

сти отношения концентрации коллоидных частиц n к их начальной концентрации n_0 от времени t) и кривой зависимости скорости коагуляции V от концентрации электролита C показан на рисунках 59, 60. На кривой ОАВВ (рис. 59) отрезок ОА отвечает периоду *скрытой коагуляции*, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке А при концентрации электролита C_1 начинается *явная коагуляция*; на участке АВ скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке ВВ скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита C_2 величина ζ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

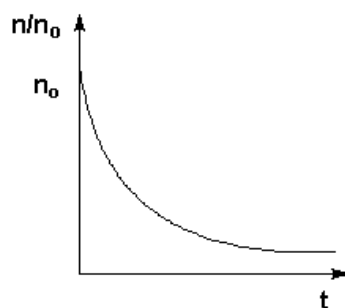


Рис. 59. Коагуляционная кривая.

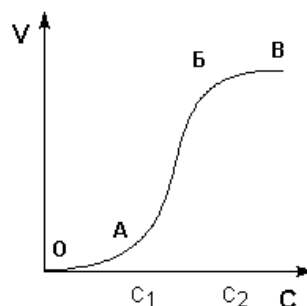


Рис. 60. Зависимость скорости коагуляции от концентрации.

Так как при любом столкновении частиц уменьшается частичная концентрация в системе, уравнение скорости этого процесса можно рассматривать как реакцию второго порядка:

$$-\frac{d\sum n_i}{dt} = k(\sum n_i)^2 \quad (1X.15),$$

где k – константа скорости.

Смолуховский установил связь между константой скорости, коэффициентом диффузии D , и радиусом силового поля $R + a$. Зависимость между ними можно представить следующим образом:

$$k = 8\pi D(R+a) \quad (1X.16),$$

если эффективной является лишь часть столкновений a , то константа скорости реакции уравнения (1X.15) равна

$$k = 4\pi DR a \quad (1X.17)$$

11. *Взаимная коагуляция зольей*

Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами — коагулянтами для частиц другого вида. *Взаимная коагуляция* коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей является сильная специфическая адсорбция иона — стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

12. *Старение зольей*

Термодинамическая неустойчивость лиофобных коллоидных систем является причиной старения зольей — самопроизвольной коагуляции (автокоагуляции) зольей. Автокоагуляция зольей происходит значительно медленнее, чем коагуляция электролитами; так, золи золота могут сохраняться без видимых изменений десятилетиями. *Самопроизвольный процесс укрупнения частиц (уменьшения степени дисперсности) в коллоидных золях называется старением или автокоагуляцией.* Одной из основных причин старения зольей является медленно совершающийся процесс перекристаллизации вещества ядра и дзетта-потенциала при некоторых столкновениях частиц.

13. Вопросы и задачи

1. Возможен ли переход любого вещества в коллоидное состояние?
2. Чем обусловлена возможность получения коллоидных систем двумя основными способами: методом конденсации и дисперсионным методом ?
3. В каких пределах находятся размеры коллоидных частиц ?
4. Указать среду (вода или неполярная жидкость), в которой можно получить в коллоидном состоянии следующие вещества: Ag, Pt, CuS, CuCl₂, AgI, Al(OH)₃, KCl.
5. Объяснить необходимость присутствия стабилизатора при получении коллоидных систем.
6. Что такое диализ и электродиализ ?
7. Определить коэффициент диффузии сферической частицы радиусом $1,5 \cdot 10^{-9}$ м в воде при 300 К, если $k = 1,38 \cdot 10^{-3}$ Дж/К, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², $r = 1,5 \cdot 10^{-9}$ м.
8. Осадок BaSO₄ получен при сливании растворов BaCl₂ и Na₂SO₄. В одном случае в избытке был BaCl₂, а в другом Na₂SO₄. Как заряжены частицы BaSO₄ и какие ионы являются потенциалопределяющими в одном и в другом случае ?
9. Какой слой ионов называют адсорбционным и какой - диффузным ?
10. Дать определение термодинамического и электрокинетического потенциалов.
11. Написать формулу мицеллы золя Al(OH)₃, приготовленного путем гидролиза AlCl₃.

12. Что такое электрофорез? электроосмос? Указать практическое их применение.
13. Написать формулы, применяемые для определения ζ -потенциала методом электрофореза и методом электроосмоса.
14. Смешано 12 мл 0,02 н. раствора KI со 100 мл 0,05 н. раствора AgNO₃. Написать формулу мицеллы образовавшегося золя.
15. Электрофорез гидрозоль Fe(OH)₃ велся при следующих условиях: разность потенциалов на электродах 150 в, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 20 мин 24 мм. Диэлектрическая постоянная воды 81, ее вязкость 0,01 пуаз. Вычислить ζ -потенциал частиц золя.
16. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоль, найденный методом электрофореза, равен 50 мВ. Градиент потенциала 6 В/см. Диэлектрическая постоянная и вязкость воды те же, что и в предыдущей задаче. Вычислите электрофоретическую скорость частиц золя.
17. Золь диоксида кремния в воде содержит частицы сферической формы диаметром $5 \cdot 10^{-8}$ м. Определите на какой высоте от начального уровня частичная концентрация уменьшается в два раза. Плотность диоксида кремния $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, T=293 К.

Решение

Высоту h , которую требуется определить, находим из уравнения:

$$h = 2,3 \lg(v_0/v) RT / m N_A g$$

рассчитываем массу частицы золя диоксида кремния, учитывая плотность дисперсионной среды ρ ;

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)$$

$$m = \frac{4}{3} \cdot 3,14 (2,25 \cdot 10^{-8})^3 \cdot (2,1 - 1) = 72 \cdot 10^{-21} \text{ кг.}$$

Исходя из условий задачи $v_0/v = 2$, находим h

$$h = 2,3 \lg 2 \cdot 8,31 \cdot 293/72 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,8 = 4 \text{ мм.}$$

18. Сформулируйте правило Шульце-Гарди.

19. При каком условии происходит медленная коагуляция и при каком- быстрая?

20. Для коагуляции золя 20 мл золя гумуса потребовалось 5 мл 0,1 н. раствора CaCl_2 . Чему равен порог коагуляции гумуса данной солью?

Решение

Воспользуемся формулой:

$$c = \frac{N_{\text{эл}} \cdot v_{\text{эл}} \cdot 1000}{v_{\text{золя}} + v_{\text{эл}}} \text{ (мг·экв/л)} \text{ или } c = \frac{C_{\text{м}} \cdot v_{\text{эл}} \cdot 1000}{v_{\text{золя}} + v_{\text{эл}}}$$

где c - порог коагуляции; $N_{\text{эл}}$ -нормальность раствора электролита; $v_{\text{эл}}$ –его объем; $v_{\text{золя}}$ -объем золя, $C_{\text{м}}$ - молярная концентрация.

Находим:

$$c = \frac{0,1 \cdot 5 \cdot 1000}{20+5} = 20 \text{ мг·экв/л.}$$

22. В колбе находится 20 мл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для коагуляции золя потребовалось добавить: в первую колбу 2,1 мл 1М раствора KCl , во вторую-12,5 мл 0,01М раствора Na_2SO_4 ? В третью-4 мл 0,001М раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вычислить пороги коагуляции данными электролитами и определить знак заряда частиц золя.

23. Для коагуляции 10 мл хлорида серебра потребовалось 2мл 0,1М раствора нитрата натрия. Чему равен порог коагуляции золя данной солью?

24. Как зависит коагулирующая активность от степени гидратации в ряду неорганических ионов одинаковой зарядности? Укажите стрелкой возрастание коагулирующей активности и уменьшение степени гидратации в ряду следующих ионов: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ .

25. Какое состояние электролита называется изоэлектрическим?

26. Как зависит агрегативная устойчивость от ζ -потенциала?

Глава X. Растворы высокомолекулярных соединений.

1. Характеристика растворов ВМС. Физическое и фазовое состояние ВМС

Высокомолекулярными называют такие соединения, у которых молекулы (макромолекулы) состоят из огромного числа атомов – нескольких тысяч, десятков тысяч и более. Их чаще просто называют полимерами.

В отличие от коллоидных систем, где структурной единицей является мицелла в полимерах структурной единицей, является элементарное звено.

Различают природные и синтетические полимеры. К природным полимерам относятся: целлюлоза, гликоген, крахмал, каучук и др. К синтетическим – полиэтилен, нейлон, лавсан, тефлон и т.д.

Растворы полимеров, характеризуются следующими особенностями.

1. Растворы ВМС, представляют собой гомогенный, а не гетерогенные, как коллоидные растворы и являются истинными, где взвешенные частицы не содержат ядер, а макромолекулы.
2. Растворение ВМС проходит с образованием менее упорядоченной системы из более упорядоченной ($\Delta S > 0$)/
3. В отличие от золь-растворов ВМС, представляют собой равновесные системы, к которым применимо правило фаз.
4. Растворы ВМС, как и растворы низкомолекулярных соединений, могут быть молекулярными, ионными, причем в последнем случае природа зарядов связано с наличием функциональных групп.
5. ВМС способны образовывать не только истинные, но и типичные коллоидные растворы, если в качестве дисперсионной среды использовать такую жидкость, по отношению к которой данное высокомолекулярное вещество не способно растворяться в нем.

6. Являясь истинными растворами, растворы ВМС, все же отличаются от низкомолекулярных растворов. Прежде всего размеры макромолекул, которые определяют их физические свойства

Свойства полимеров зависят от особенностей их внутреннего строения полимеров, а именно от вида структурной единицы, степени полимеризации, строения цепей, от характера и интенсивности взаимодействия между ними. По внутреннему строению различают линейные (цепные) и пространственные (сетчатые) полимеры. Линейных полимеры в зависимости от температуры могут находиться в трех физических состояниях. При относительно низких температурах они находятся в упруго-твердом (стеклообразном) состоянии; при повышении температуры они переходят высокоэластическое (каучукоподобное) состояние и при дальнейшем нагревании приобретают текучесть, переходя в пластическое (вязко-текучее) состояние (рис.61)

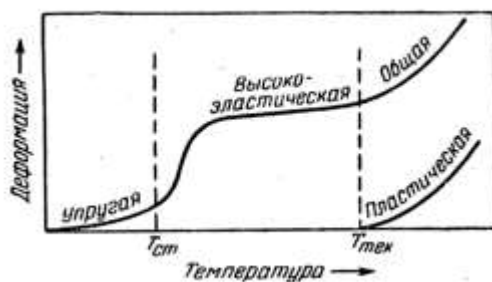


Рис. 61. Т

имеров

Температура стеклования отвечает той температуре, при которой тепловое движение отдельных звеньев цепи становится достаточным для придания ей некоторой гибкости.

При температуре текучести, отвечающей переходу из высокоэластического состояния в вязко-текучее, тепловое движение частиц достигает величины, достаточной для разрыва относительно слабых связей между цепями. Характерное различие между температурами стеклования и текучести заключается в том, что первая отвечает появлению гибкости цепей, а вторая появлению способности самих цепей к диффузионному перемещению.

Свойства высокоэластичного состояния, обусловлены тем, что в этом температурном интервале тепловое движение становится достаточным для преодоления отдельными звеньями макромолекул взаимного притяжения и связи их со смежными звеньями соседних макромолекул, но является еще недостаточным для придания макромолекуле способности перемещаться относительно смежных молекул.

2. Осмотическое давление растворов полимеров сравнительно небольшая величина даже при значительной концентрации. Осмотическое давление раствора ВМС возрастает быстрее, чем увеличивается концентрация. Это происходит из-за того, что макромолекула благодаря большим размерам и гибкости ведет себя в растворе как несколько более коротких молекул. Для описания зависимости осмотического давления от концентрации полимеров предложено уравнение

$$\pi = \frac{CRT}{V} + BC^2 \quad (X.1)$$

или

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + BC \quad (X.2).$$

где C – концентрация; M – относительная молекулярная масса полимера; B – некоторый коэффициент, характеризующий отклонение от уравнения Вант-Гоффа.

3. Набухание и растворение ВМС

У полимеров своеобразный процесс растворения, если полимер представляет собой растворимое вещество. Растворение полимеров сопровождается явлением набухания. *Набухание* представляет собой самопроизвольный процесс поглощения ВМС больших объемов низкомолекулярной жидкости (растворителя), сопровождающийся значительным увеличением. Набухание в настоящее время рассматривается как процесс, аналогичный смешению двух жидкостей. При этом происходит взаимное проникновение молекул одной жидкости в другую, которое заканчивается образованием однородной системы. Молекулы

низкомолекулярной жидкости, размеры которых в несколько тысяч раз меньше длины макромолекул, проникают в полимер несравненно быстрее, чем макромолекулы проникают в низкомолекулярную жидкость/→

Увеличение объема ВМС в процессе набухания связано с особенностями их структуры. Макромолекулы полимера связаны друг с другом так, что между ними имеются свободные ячейки. Проникающая внутрь полимера жидкость сначала заполняет эти ячейки, а затем начинает раздвигать участки цепей, удаляя их друг от друга и ослабевая связь между ними. Как только макромолекулы удаляются одна от другой по всей их длине, начинается растворение полимера. Следует отметить, что хотя процесс проникновения молекул растворителя в макромолекулы ВМС приводит к увеличению объема полимера, но при этом объем всей системы уменьшается. Уменьшение объема системы при набухании, называемое *контракцией*, описывается следующим уравнением с двумя константами

$$V = \alpha m / (\beta + m) \quad (X.3),$$

где V – контракция; m – масса жидкости, поглощенный при набухании 1 кг полимера; α и β – константы.

Контракция системы объясняется ориентацией молекул растворителя в результате их «поглощения» макромолекулами, что способствует увеличению плотности системы и возрастанием компактности упаковки.

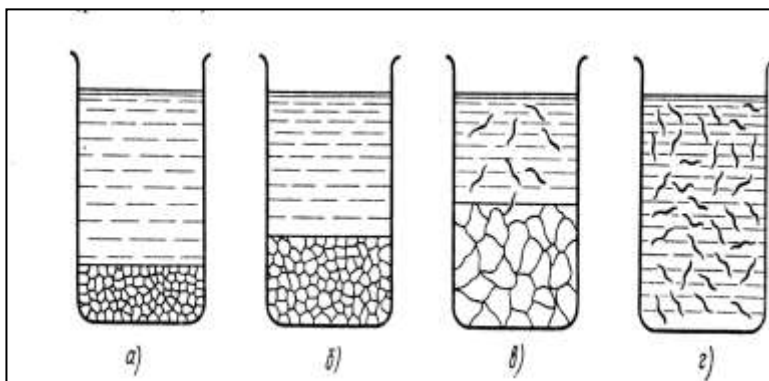


Рис. 62. Схематическое изображение стадии набухания

Весь процесс растворения можно разделить на четыре стадии (рис. 62).

1. Исходная стадия. Система гетерогенна, двухфазна: чистая низкомолекулярная жидкость и чистый полимер $Ж_1 + Ж_2$ (рис. 62а).
2. Стадия набухания. Система расслаивается на две жидкие фазы: одна фаза – раствор низкомолекулярного компонента в компоненте ВМС $Ж_1 \rightarrow Ж_2$, где $Ж_1$ – чистая низкомолекулярная жидкость, а $Ж_2$ – набухший полимер (рис. 62б).
3. Стадия образования второго раствора $Ж_2 \rightarrow Ж_1$. Система также расслаивается на две фазы: одна фаза прежняя – набухший полимер $Ж_1 \rightarrow Ж_2$; другая фаза – раствор полимера в низкомолекулярной жидкости $Ж_2 \rightarrow Ж_1$ (рис. 62в)

Различают неограниченное и ограниченное набухание. Процесс набухания, заканчивающийся самопроизвольным растворением при постоянной температуре, называют *неограниченным набуханием*. Например, набухание каучука в бензоле. При ограниченном набухании полимер поглощает определенное количество растворителя, но не растворяется в ней. Например, желатин в воде. Величину набухания полимера характеризуют степенью набухания.

Степень набухания α определяется массой растворителя (в кг), которая поглощается на данной стадии набухания и при данной температуре 1 кг полимера:

$$\alpha = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (X.4)$$

Уравнение кинетики набухания имеет вид

$$\frac{dv}{dt} = \frac{k}{l} (V_\infty - v_1) \quad (X.5),$$

т.е. скорость набухания прямо пропорциональна разности между предельным объемом набухшего полимера V_∞ и объемом V_1 в момент времени t и обратно пропорциональна первоначальной толщине l слоя набухающего полимера. k – константа скорости набухания, зависящая от природы полимера и растворите-

ля. Если создать препятствие на пути увеличения объема набухающего тела, то при этом развивается давление, называемое давлением набухания и выражается уравнением

$$P_n = KC^n \quad (X.6),$$

где P_n – давление набухания; K – константа, зависящая от природы полимера и растворителя; n – константа приблизительно равная 3; C – концентрация, выраженная в кг сухого веса ВМС в 1 м³ образовавшейся системы.

В хлебопекарном производстве и производстве мучных кондитерских изделий основным сырьем является мука. Главные составные части муки – белок и крахмал. При смешивании муки с водой частицы набухают и слипаются в однородную массу, образуя тесто. При этом набухание белка и крахмала протекает различно. Процесс набухания нерастворимого в воде белка муки, образующего клейковину, осуществляется в две стадии. На первой стадий идет гидратация макромолекул белка, на второй стадии происходит осмотическое связывание воды. Белки муки при набухании поглощают воду по массе превышающую более чем в два раза массу муки. В отличие от белков муки крахмал муки связывают воду только в результате гидратации и их объем увеличивается незначительно, Способность муки к набуханию определяет физические свойства теста. Если белок набухает ограниченно, связывая большое количество воды, то образующееся тесто будет эластичным и плотным по консистенции. При неограниченном набухании белков, тесто получается жидким по консистенции, липким и мажущимся, т.е. физические свойства теста ухудшаются.

Устойчивость растворов ВМС определяется растворимостью ВМС в растворителе. Все процессы нарушения устойчивости растворов полимеров связаны с переходом от полного растворения к ограниченному или к нерастворимости. Изменение растворимости полимера может быть вызвано понижением температуры или изменением состава раствора путем добавления растворителя, в которой полимер не растворяется (обычно это электролит), при введении ко-

торых гомогенная система превращается в гетерогенную, т.е. происходит выделение полимера из раствора. Процесс выделения ВМС из раствора электролитами, называют *высаливанием*. Формой коагуляции растворов некоторых полимеров, совершающейся под действием солей, и сопровождающейся, как и высаливание, образованием гетерогенной системы называют *коацервацией*. Коацервация отличается от высаливания тем, что полимер выделяется не сразу, а расслоение происходит по истечении некоторого времени.

4. Структурообразование в коллоидных и высокомолекулярных системах.

Кроме классификации дисперсных систем по дисперсности, агрегатному состоянию их еще классифицируют на свободнодисперсные и связнодисперсные, по учитывающим силам взаимодействия между частицами дисперсной фазы. В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом, находятся на достаточно большом расстоянии и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде. Дисперсные системы, в которых частицы связаны межмолекулярными силами и вследствие этого неспособны перемещаться являются связнодисперсными. Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку (структуру), в ячейках которых находятся частицы дисперсионной среды.

При достаточной концентрации частиц дисперсной фазы развитие рыхлой структуры, идущие в трех направлениях, распространяется на весь объем данной системы. В этом случае все твердые частицы дисперсной фазы связаны в один сплошной каркас, обладающий известной прочностью. Следует отметить, что при этом, что дисперсная фаза не отделяется от дисперсионной среды.

Минимальная концентрация, при которой возможно образование сплошного каркаса, зависит от степени дисперсности системы и от формы частиц. Минимальное количество вещества, необходимое для построения каркаса в данном объеме, потребуется в том случае, когда частицы имеют форму тонких палочек или нитей (см. рис. 63б). При листообразной форме

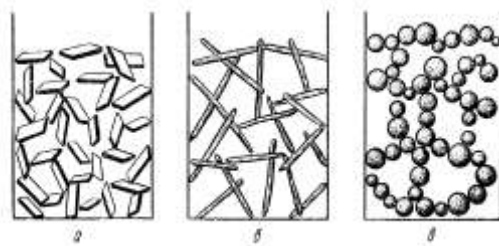


Рис. 63. Пространственные структуры, образованные частицами различной формы

частиц вещества потребуется для этой же цели больше (рис. 63а), а при изодиаметрической форме частиц (шар или куб) – еще больше (рис. 63 в). Растворы природных ВМС, к которым относятся белки, крахмал, клетчатка, каучук, обычно содержат частицы, длина которых намного превышает их размеры в двух направлениях. Такая форма частиц, способствует образованию рыхлой структуры.

В зависимости от природы действующих между собой частицами сил сцепления различают (по Ребиндеру) два типа структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллические.

Коагуляционные структуры образуются в том случае, когда под действием каких либо причин агрегативная устойчивость коллоидной системы несколько снижается, но не теряется полностью. Если коллоидные частицы имеют форму палочек или вытянутых пластин, то частичное снижение агрегативной устойчивости означает уменьшение толщины ионного слоя сольватной оболочки мицеллы, причем на концах частиц эти факторы устойчивости полностью утрачиваются.

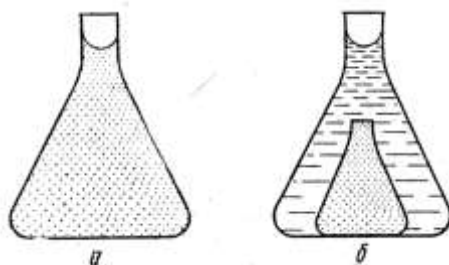
В результате частицы соединяются своими концами, на которых сохранились очень тонкие слои дисперсионной среды, образуя пространственную сетку – структуру. Дисперсная среда находится в ячейках этой сетки. Переход коллоидной системы из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние называется *гелеобразованием*, а образующие структурированные коллоидные системы, называются *гелями*.

Гелеобразование может быть вызвано прибавлением электролитов, увеличением концентрации золя, с понижением температуры, при механическом воздействии (перемешивании). При этих операциях связи между частицами разрушаются и гель превращается в золь. Если оставить этот золь в покое, то через некоторое время связи самопроизвольно восстанавливаются и снова образуется гель. Способность коагуляционных структур восстанавливаться после их механического воздействия (разрушения), называется *тиксотропией* («тиксо» - прикосновение, «тропе» - изменение).

Конденсационно-кристаллизационные структуры в отличие от обратимых тиксотропных структур, контакты между сталкивающимися частицами приводят к установлению химической связи.

Структуры с химическими связями между частицами называются конденсационно-кристаллизационными. Примером системы, образовавшейся в результате конденсационно-кристаллизационной структуры, может быть студень кремневой кислоты. Образование структуры этого студня происходит вследствие соединения двух анионов SiO_3^{2-} , причем, что один из атомов кислорода связывает оба атома кремния.. Путем присоединения новых анионов образуется цепь, длина которой постепенно увеличивается. Между цепями устанавливаются поперечные связи (кислородные мостики), которые развиваются во всех направлениях; в конечном итоге образуется пространственная решетка. Разрушенная конденсационно-кристаллическая структура не восстанавливается, т.е. разрушается необратимо, в отличие от коагуляционной структуры. В отличие от коагуляционных структур, коагуляционно-кристаллизационные структуры не пластичны; им присущи упруго-хрупкие свойства.

Некоторым структурированным системам свойственно самопроизвольное сжатие структурной сетки, сопровождающаяся уменьшением в объеме и выделением при этом дисперсионную среду. Это явление называется *синерезисом*.



В процессе синерезиса число связей между элементами структурной сетки увеличивается, сами элементы сближаются, а ячейки между ними уменьшаются, поэтому упрочняется структура, повышается ее жесткость и уменьшается объем. Тиксотропные структуры после синерезиса необратимы, т.к. при старении коллоидов возникают различные химические процессы. Однако, следует отметить, что у студней ВМС процесс синерезиса обратим. В ряде случаев достаточно нагревания, чтобы система, потерявшая синерезис, вернулась в состояние исходного студня. Этим приемом широко пользуются на практике для освежения, например, каш, пюре, хлеба.

Синерезис довольно распространенное явление. Так, черствение хлеба - результат выделения из студня, каковым является хлеб, части воды, структура студня становится более прочной и более жесткой.

5. Вопросы и задачи

1. Для коллоидных систем характерно наличие мицелл. А каково строение частиц растворов ВМС?
2. Охарактеризуйте три физических состояния полимеров.
3. Почему для полимеров невозможно газообразное состояние?
4. Приведите примеры наиболее известных синтетических и натуральных полимеров.
5. Определите приведенную вязкость полимера при 25°C для 0,5% -ного раствора полимера, если известно, что время истечения растворителя 6 сек, а время истечения раствора 12 сек.
6. Вычислите приведенные вязкости полимера для 0,5 %-ного раствора полимера при а)25, б)30, в)35, г)40 и д)50 °C, если соответственно: при а) время истечения растворителя 6 сек, раствора 12 сек; б) время истечения растворителя 5,9 сек, раствора 11сек; в) время истечения растворителя 5,89 сек, раствора 10,5 сек; г) время истечения растворителя 5,88 сек, рас-

твора 10 сек; д) время истечения растворителя 5,85сек, раствора 8 сек. Постройте график (на мм. бумаге) зависимости приведенной вязкости раствора полимера от температуры.

7. Как доказать, что в большинстве случаев у частиц ВМС имеется заряд?
8. Как влияет температура на процесс структурообразования?
9. Что такое застудневание?
10. В чем сущность влияния электролитов на застудневание?
11. Что такое тиксотропия?
12. Описать свойства коагуляционно-тиксотропных структур.
13. Что такое пластичность?
14. Указать факторы, влияющие на тиксотропные свойства дисперсных систем.
15. Какие структуры называют конденсационно-кристаллизационными?
16. Что такое синерезис? Привести примеры
17. Что такое набухание? Каково его значение.
18. Указать виды набухания.
19. В чем сущность явления контракции при набухании?
20. Какие факторы вызывают денатурацию белка? Каков механизм денатурации?

Глава XI. Микрогетерогенные системы.

К микрогетерогенным системам относятся суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, порошки.

1. Суспензии (взвеси)

Суспензии – системы (с размером частиц дисперсной фазы 10^{-7} – 10^{-5} м), в которых дисперсная фаза состоит из твердых частиц, взвешенных в жидкой дисперсионной среде. Отличаясь, от коллоидных систем более низкой степенью

дисперсности, суспензии, в принципе могут быть получены как конденсационными, так и дисперсными методами. Однако, практически их получают путем диспергирования нерастворимых твердых веществ в жидкой среде или взмучиванием в этой среде предварительно полученного порошка.

Благодаря низкой степени дисперсности в суспензиях слабо проявляются или отсутствуют молекулярно-кинетическое свойство, как броуновское движение и диффузия, а осмотическое давление вовсе не обнаруживается, т.к. частичная концентрация в них еще меньше, чем в коллоидных. Вязкость разбавленных растворов суспензий мало отличаются от вязкости дисперсионной среды. Высококонцентрированные суспензии (пасты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью. Суспензии вследствие низкой дисперсности являются кинетически неустойчивыми (они легко седиментируются). Для достижения агрегативной устойчивости необходимо 1) смачиваемость поверхности частиц дисперсной фазы дисперсионной средой, 2) наличие стабилизатора. Добавляемый стабилизатор вводят в виде ионов, заряжающих и стабилизирующих частицы суспензии или в виде ПАВ, либо в виде ВМС. Если стабилизатора нет, но частицы суспензии хорошо смачиваются дисперсионной средой, то на их поверхности образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты. Неустойчивую суспензию можно сделать устойчивой, если добавить ПАВ и при этом механизм стабилизации носит адсорбционный характер. Если в качестве стабилизаторов в суспензию добавляют ВМС, то в них частицы суспензии окружаются цепочкообразными макромолекулами, образуя защитные структурные сетки (пленки).

Шоколадная масса при температуре чуть выше 35°C представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле. В высококачественном шоколаде основная масса твердой фазы должна состоять из частиц, размер которых не превышает 25 мкм. Порошок какао, размешанный в воде, дает также суспензию. Для придания лучшей устойчивости такой суспензии порошок какао обрабатывают щелочными растворами. В результате омы-

ления жиров, входящих в состав какао-масло, на поверхности частиц какао осаждается небольшое количество солей жирных кислот, растворимых в воде, которые являясь ПАВ, стабилизируют суспензию в воде.

Помадные массы кондитерского производства представляют собой высококонцентрированные суспензии (пасты), твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой фазой раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы в воде. В готовой помаде содержание жидкой фазы должно быть 40 – 45%, твердой – 55 – 60%, размер кристалликов – не больше 20 мкм.

2. Эмульсии

Эмульсией называют дисперсную систему, состоящую из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Эмульсии могут образоваться только такими жидкостями, которые практически нерастворимы или очень мало растворимы друг в друге. Степень дисперсности эмульсий ниже, чем в коллоидных системах; размер капелек в эмульсиях обычно от 10^{-6} м до $5 \cdot 10^{-5}$ м.

Одной из жидкостей входящих в состав эмульсий, обычно вода (в). Второй компонент эмульсии – органическая неполярная жидкость (например, масло, бензол, хлороформ), которую принято называть маслом (м). Эмульсии, в которых капельки масла распределены в водной среде, называют эмульсиями первого типа и обозначают м/в. Эмульсии, где вода как дисперсная фаза распределена в виде капелек в масляной среде, называются эмульсиями второго типа и обозначают в/м.

Эмульсии получают методом механического диспергирования, а иногда используют и метод конденсации. Для диспергирования используют различные мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. К разбавленным относят эмульсии, содержащие не больше 0,1% (об) дисперсной фазы. Концентрированным считают эмульсии с содержанием дисперсной фазы не более

74% (об), а эмульсии с содержанием дисперсной фазы больше 74% (об) высококонцентрированными.

Эмульсии, состоящие только из двух компонентов агрегативно неустойчивы: капельки жидкости, образующей дисперсную фазу, при столкновении сливаются. Этот процесс называют *коалесценцией*, который продолжается до тех пор, пока все капельки не сольются в сплошной слой, тем самым разрушается эмульсия. Для устойчивости эмульсии применяют стабилизатор, называемый *эмульгатором*.

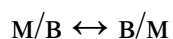
Эмульгаторы, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, уменьшают поверхностное натяжение, кроме того на поверхности раздела образуется компактная пленка из эмульгатора, обладающая механической прочностью.

В качестве эмульгаторов прямых эмульсии (м/в) применяют ПАВ. Полярные (дифильные) молекулы эмульгатора адсорбируются на поверхности капельки масла, растворяясь неполярными углеводородными радикалами в масле, а полярными группами в воде. При этом поверхностное натяжение капли масла понижается и в результате система становится устойчивой.

Если в качестве эмульгатора использовать молекулы, способные к диссоциации на ионы (соли жирных кислот), то капелька масла зарядится отрицательно, что приведет к еще большей стабильности эмульсии.

В качестве эмульгаторов иногда используют твердые вещества в виде высокодисперсных порошков. В этом случае механизм эмульгирования связан со смачиваемостью порошка жидкостью, входящей в состав эмульсии, и образованием вокруг капелек прочных твердых оболочек. Гидрофильные эмульгаторы, такие, как глина, мел, гипс стабилизируют эмульсии типа м/в, а гидрофобные (порошок сажи) – эмульсии типа в/м. Характерным свойством большинства эмульсий является взаимное превращение эмульсий двух типов:

Свойством большинства эмульсии является взаимное превращение эмульсии двух типов:



Этот процесс называют обращением фаз. При этом дисперсная фаза данной эмульсии становится дисперсионной средой вновь образованной системы, а дисперсионная среда данной эмульсии – дисперсной фазой вновь образованной эмульсии. Обращение фаз достигается введением ПАВ, которое стабилизирует обратный тип эмульсии. Например, эмульсию типа м/в стабилизированную олеатом натрия, переводят в эмульсию в/м введением избытка олеата кальция. Эмульсию бензола в воде, стабилизированную мылом щелочного металла, превращают в эмульсию воды в бензоле прибавлением к ней при встряхивании небольшой массы хлорида кальция. При этом образующаяся кальциевая соль мыла, хорошо растворимая в бензоле, стабилизирует эмульсию воды в бензоле. Обращение эмульсии может быть вызвано длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок (эмульсия типа м/в) приводит к получению масла (эмульсия типа в/м с малым содержанием воды в виде дисперсной фазы).

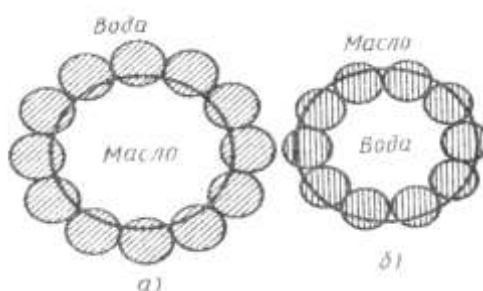


Рис. 64. Схема действия твердого гидрофильного эмульгатора.

Иногда возникает необходимость разрушить эмульсию и, выделить ее составные части. Разрушение эмульсии можно осуществлять следующими способами: разрушение защитных пленок сильными реагентами (например кислотами); вытеснением эмульгатора веществом, которое лучше адсорбируется, чем эмульгатор, но не является эмульгатором; использование механического воздействия (сбивание, центрифугирование, фильтрование); применением полей высокого напряжения; нагреванием, ведущим к десорбции эмульгатора.

К эмульсиям относится ряд важнейших жиросодержащих продуктов питания. Молоко, сливки, сливочное масло, сметана, майонез – это все эмульсии.

Маргарин концентрированная эмульсия воды (молока) в пищевом жире. В качестве эмульгатора используют яичный желток, лецитин. Для повышения пищевой ценности хлебо - булочных изделий и улучшения их вкуса в тесто вводят жиры в виде тонкодисперсной эмульсии (м/в). Многие мази, кремы, пасты, выпускаемые в парфюмерной и фармацевтической промышленности являются концентрированными эмульсиями.

3. Порошки

Порошки – грубодисперсные системы, частицы которых имеют большие размеры и видны визуально. К типичным порошкам относятся: мука, какао, пудра сахарная, пудра косметическая и т.д. Важной характеристикой порошков является их дисперсность, и поэтому существует много методов определения размера частиц порошков. Наиболее распространен ситовый анализ, при котором порошок просеивают через набор сит с отверстиями различных размеров. Особенностью порошков является способность переходить в псевдосжиженное состояние. Если порошок поместить в сосуд с пористым дном, то пропуская через него снизу воздух с постепенно увеличивающейся скоростью, можно изменить свойства порошка. При малых скоростях воздух проходит через порошок, не изменяя его объем. При достижении определенной скорости воздуха слой порошка равномерно расширяется в результате того, что твердые частицы начинают интенсивно перемещаться относительно друг друга. По мере расширения слоя порошка, увеличивается и его текучесть.

4. Пены

Пены – грубые высококонцентрированные дисперсные системы, где дисперсной фазой является - газ, а дисперсионной средой - жидкость. Пузырьки газов в пенах имеют большие размеры и отделены друг от друга тонкими прослойками дисперсионной среды.

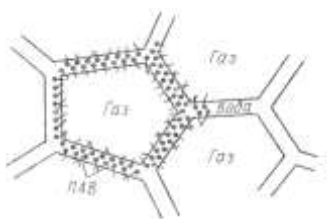


Рис. 65. Схематическое изображение структуры пены

Для получения пен обычно применяют дисперсионные и конденсационные методы. К дисперсионным методам относятся : встряхивание, перемешивание, продавливание газа через пористые фильтры в жидкость и т.д. Конденсационные методы включают - образование пенообразной структуры при брожении тесто или термическое разложение химических разрыхлителей.

Устойчивую пену можно получить только с использованием стабилизатора – пенообразователя. Чистые жидкости не обладают способностью образовывать устойчивую пену. Наличие пены в жидкости, всегда свидетельствует о содержании примеси в ней. Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя, его концентрации и температуры. Пенообразователями могут быть ПАВ, молекулы которых содержат длинную углеводородную цепь. Пенообразующие вещества адсорбируясь на границе раздела жидкость – газ, формируют высоковязкую структурированную плену, препятствующую истечению жидкости из прослоек дисперсионной среды. С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, т.к. при этом уменьшается адсорбция пенообразователя на границе раздела фаз. Пена и пенообразование имеют большое практическое значение. Действие всех моющих средств при удалении загрязнений с любой поверхности связано с пенообразованием. Очень важная область применения пен – тушение пожаров. Противопожарная пена в виде дисперсной фазы обычно содержит углекислый газ. При тушении пена покрывает поверхность и препятствует доступу к ней воздуха.

Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий имеют структуру пены, что определяет их вкусовые качества и пищевую ценность. Для приготовления вспененных кондитерских изделий (пастила, зефир, суфле) в качестве пенообразователя используют белок, экстракт чая и т.д. Для повышения стойкости пищевых пен в них вводят пенообразователи (агар, крахмал). Пены обеспечивают оптимальный технологический процесс в виноделии и в конди-

терском производстве. Следует также отметить, что увеличение вязкости жидкости в пленках пены увеличивает стойкость пены.

Вместе с тем во многих случаях пенообразование нежелательно. Пена мешает перемешиванию и выпариванию жидкостей. Особенно вредны пены, образующиеся в сточных водах. Эти пены покрывают слоем поверхность воды и прекращают доступ кислорода в воду, вызывая гибель живых организмов. Пену можно разрушить введением в нее веществ, способных разрушать пены. Такие вещества называют пеногасителями. Например, спирты (пентиловый, октиловый), сложные эфиры и т.д. Пены можно разрушить также механическим воздействием.

5. Аэрозоли

Аэрозоли – дисперсные системы, где дисперсной средой является газ, а дисперсной фазой могут быть твердые частицы, или капельки жидкости. Обычно аэрозоли имеют размеры частиц дисперсной фазы $10^{-5} - 10^{-2}$ м.

Аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой, называют *туманами*, с твердой дисперсной фазой – *дымами*. Аэрозоли с твердой дисперсной фазой, размеры частиц которых больше чем у дымов, называют *пылью*.

Формы частиц аэрозолей зависят от агрегатного состояния вещества дисперсной фазы. В туманах капельки жидкости шарообразны, в дымах формы частиц могут быть весьма разнообразными – игольчатой, пластинчатой, звездообразной и т.д.

Аэрозоли могут быть получены двумя способами – конденсационным и дисперсионным. К конденсационному методу относится возникновение *тумана* при охлаждении паров жидкостей. При дисперсионном методе получения аэрозолей твердые или жидкие вещества размельчаются механическим путем, а затем они распределяются в газе. Например пневматическое распыление жидкостей осуществляется с помощью так называемых аэрозольных баллончиков при получении парфюмерно – косметических аэрозолей. По оптическим свой-

ствам аэрозоли близки к коллоидным системам. Так для них характерна светорассеяние, причем более эффективное, и они не пропускают свет. На этом свойстве основано применение маскировочных дымовых завес.

Аэрозоли благодаря конвекционным потокам воздуха могут быть седиментационно устойчивыми. У частиц аэрозолей нет двойного электрического слоя, но они при определенных условиях приобретают электрический заряд. Заряд может появиться в результате трения их при распылении. Электризация частиц может происходить при их получении диспергированием, причем крупные и мелкие частицы приобретают противоположные заряды. В аэрозолях больших объемов, например в облаках, постепенно может происходить разделение частиц по высоте. Более крупные частицы концентрируются внизу, а более мелкие вверх. И при напряженности поля больше чем 300В/см, возможен пробой воздуха, то есть возникновения молнии.

Аэрозоли при высокой дисперсности седиментационно устойчивы, но агрегативно неустойчивы. Для них характерна быстрая коагуляция, если аэрозоли особенно полидисперсны, и частицы их противоположно заряжены.

Аэрозоли находят практическое применение во многих отраслях науки и техники. В сельском хозяйстве для борьбы с болезнями и вредителями с/х продукции. В топливной промышленности сжигание в топках жидкого топлива в распыленном состоянии. В медицине - при инголяции. В технике - высушивание. В пищевой промышленности – получение сухого молока, крови и т.д.

Часто аэрозоли нежелательны. Выбросы вредных веществ в атмосферу; биоаэрозоли, которые способствуют распространению инфекционных болезней.

Существует много методов разрушения аэрозолей. В основе, которых лежат, как инерционное осаждение, фильтрация, коагуляция и т.д.

Один из методов разрушения облаков и туманов основан на коагуляции аэрозолей. Ее осуществляют распылением в аэрозоль гигроскопических веществ или твердого CO_2 , частицы которых становятся центрами конденсации или кристаллизации. Коагуляцию можно вызвать и ультразвуком.

6. Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой.

В зависимости от размеров частиц они могут быть коллоидными, микрогетерогенными и даже грубодисперсными. Они имеют широкое практическое применение в различных областях науки и техники. Из них наибольшее значение имеют твердые дисперсные системы с газовой дисперсной фазой. Их называют еще твердыми пенами. Например, *пемза*. Она образуется при извержении вулканов при их вспучивании и охлаждении. Применяют как заполнитель для легких бетонов.

Пеностекло- получают плавлением стекла с газообразователями, которые разлагаясь при высокой температуре, выделяют газ. При застывании получается твердая пена стекла. Этот материал обладает высокой водостойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами, низкой плотностью (200-300кг/м³). Плиты из пеностекла можно обрабатывать, то есть пилить, сверлить.

Пенопласты – газонаполненные пластмассы, у которых ячейки, содержащие газ, отделены друг от друга тонкими стенками. По строению пенопласты – это типичные пены. В отличие от пенопластов у *поропластов* ячейки сообщаются друг с другом. Очень часто ячеистая и пористая структуры образуются одновременно, в результате получают газонаполненные пластмассы со смешанной структурой. Поропласты проницаемы для газов и воды, но обладают хорошими звукоизоляционными свойствами. Из вспененных пластмасс особое место занимают эластичные пеноматериалы – *поролоны*. Это хорошие тепло- и звукоизоляционные материалы, и вследствие очень низкой плотности являются эффективными утеплителями и амортизационными прокладками.

Стеклопластики - дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой. Они состоят из стекловолокна с нитями диаметром 10-150мкм и синтетического полимерного связующего. Стеклопластики легко формуются, очень прочны и практически не подвергаются атмосферной коррозии. Они широко используются в авто-, авиа- и судостроении, в различных отраслях промышленности применяют стеклопластиковые трубы и емкости.

Капиллярно – пористые тела, в которых газовая фаза сосредоточена в узких капиллярах. К ним можно отнести: древесину, шерстяные, хлопчатобумажные и другие ткани, фетр, войлок, картон и т.д. Для этих систем характерны такие свойства, как: низкая плотность, высокая водостойкость, теплоизоляция, звукоизоляция, амортизация и т.д.

Твердые эмульсии – системы, где дисперсионная среда твердое, а дисперсная фаза жидкое вещество. К ним можно отнести маргарин при низких температурах, набухшие в воде древесина и т.д.

Твердые золи – системы, где дисперсионная среда и дисперсная фаза являются твердыми веществами. К ним относятся многие природные и искусственные самоцветы, цветные стекла, эмали, сплавы некоторых металлов. Так один из самых красивых самоцветов – *рубин*, представляет собой оксид алюминия, в котором распределены коллоидные частицы оксидов хрома и железа. Синий самоцвет *сапфир* – коллоидный раствор оксидов титана и железа в кристаллическом оксиде алюминия.

Примером твердого золя является *рубиновое стекло*, состоящей из стеклянной массы с распределенными в ней коллоидными частицами золота. Из такого стекла сделаны кремлевские звезды. Содержание золота в рубиновом стекле колеблется от 0,01 до 0,1 %, а размер частиц золота составляет примерно 30 нм. Более дешевые сорта, получают используя вместо золота медь.

7. Вопросы

1. Сопоставьте кинетическую и агрегативную устойчивость суспензии с соответствующими характеристиками коллоидных систем.
2. При рассмотрении эмульсии *в/м* и *м/в* трудно определить, какая из двух жидкостей является дисперсной фазой. Какими методами можно это сделать?
3. Какова роль эмульсии в пищевом производстве?
4. Что такое термопреципитация?
5. Какой процесс ответственен за оседание пыли на холодных поверхностях?

6. Что такое пены? Какое значение они имеют в пищевой технологии?
7. Что такое порошки? Какими свойствами они обладают?
8. Перечислите и охарактеризуйте известные вам дисперсные системы с твердой дисперсионной средой.

Глава X II. Гели. Студни . Полукolloиды.

1. Гели

Гели представляют собой пространственные структуры, образованные твердыми коллоидными частицами или гибкими макромолекулами, в промежуточных объемах которых находится растворитель. Различают хрупкие и эластичные гели. *Хрупкие гели* образуются твердыми коллоидными частицами типа SiO_2 , Fe_2O_3 , V_2O_5 . Эти гели впитывают всякую смачивающую жидкость, при этом объем их почти не изменяется. Этот процесс сопровождается своеобразным явлением, получившим название гистерезиса оводнения и обезвоживания. Явление гистерезиса заключается, что в гелях при одинаковых условиях процессы оводнения и обезвоживания осуществляются не по одной и той же кривой, как это свойственно обратимым процессам, а по разным. Явление гистерезиса легко понять при рассмотрении кривой давления пара при оводнении и обезвоживании кремневой кислоты (рис.) Причина гистерезиса заключается либо в необратимых изменениях, происходящих в системе во время прямого процесса, либо в очень большой длительности срока установления в системе равновесного состояния.. Например, при обезвоживании узкие капилляры способны быстро уменьшать свой объем (высыхать) и гораздо медленнее восстанавливать его при оводнении. Потеряв известное количество воды, гели резко меняют свои физические свойства, делаясь хрупкими. Хрупкие гели обычно имеют сильнопористую структуру с множеством узких жестких капилляров диаметром 200 – 400 нм. Хрупкие гели имеют двухфазную гетерогенную структуру.

2. Студни

Эластичные гели (студни) имеют пространственную структуру (сетку) образованную макромолекулами ВМС. Они представляют собой гомогенную систему, состоящую из ВМС и растворителя. С одной стороны, студень можно рассматривать как раствор ВМС, который образуется в том случае, если процесс растворения останавливается на второй стадии набухания, а с другой стороны, как раствор ВМС, который под воздействием внешних факторов потерял свою текучесть. Это связано с тем, что возможны два способа получения студня. Студень образуется из раствора при его охлаждении, выпаривании или при добавлении в небольших количествах электролита; по другому способу студень получают при ограниченном набухании полимера в растворителе. Процесс образования студня из раствора называется *застудневанием*. Причиной застудневания является возникновение новых прочных связей между макромолекулами полимера, которые ранее существовали в растворе в качестве самостоятельных кинетических единиц.

На процесс геле- студнеобразование большое значение имеет форма коллоидных частиц или макромолекул ВМС, температура, концентрация электролитов в растворе и время. Необходимым условием геле- или студнеобразование является ассиметричная форма коллоидных частиц или макромолекул полимера. Чем ярче выражена ассиметричность коллоидных частиц, тем при меньшей концентрации дисперсной фазы в растворе образуется гель.

Повышение концентрации растворов ВМС увеличивает застудневание, т.к. при этом возрастает вероятность столкновений макромолекул.

На процесс геле- или студнеобразование существенное влияние оказывает и температура. При повышении температуры интенсивность теплового движения коллоидных частиц увеличивается, поэтому связь между ними ослабляется и гель (студень) переходит в золь. Геле- или студнеобразование происходит только в том случае, если к коллоидному раствору или макромолекул добавляется небольшое количество электролитов.

Наиболее характерной особенностью студней является их эластичность.

Наиболее характерной особенностью студней является их эластичность

Некоторые студни обладают тиксотропными свойствами. Механическое воздействие нарушает связь между макромолекулами, и вся система становится текучей. Через определенное время эти связи восстанавливаются и снова образуется студень.

В студнях невысоких концентрации диффузия низкомолекулярных веществ происходит с такой же скоростью, что и в чистом растворителе. Это связано с тем, что между макромолекулами достаточно большие промежутки. С возрастанием концентрации студня, а также с возрастанием размера диффундирующих частиц скорость диффузии уменьшается.

В студнях может протекать и явление синерезиса. При синерезисе объем студня уменьшается, и жидкость, выделяемое из студня, образует новую макрофазу. При этом другая студнеобразная макрофаза продолжает сохранять форму.

3. Полуколлоиды.

Системы, характеризующиеся равновесными переходами:

Молекулярный раствор $\leftrightarrow$ Золь $\leftrightarrow$ Гель

называются *полуколлоидами* или *семиколлоидами*. Такие системы образуются при растворении поверхностно – активных веществ (ПАВ), а также некоторых красителей мыла и танинов.

Для полуколлоидов характерно образование в растворах мицелл. В настоящее время нет единого мнения относительно строения мицелл в растворах ПАВ. По Дебаю мицелла ПАВ состоит из большого числа плоских слоев, в каждом из которых полярные группы располагаются по окружности и обращены к воде, а углеводородные части «хвосты» направлены друг к другу (рис.)

Важнейшей характеристикой полуколлоидной системы служит критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). ККМ – минимальная концентрация растворенного вещества, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. Особенности строения мицелл ПАВ обуславли-

вают специфическое растворение в воде различных органических соединений, обычно нерастворимых в воде без добавок ПАВ. Этот процесс называется *соллюбилизацией*. Процесс соллюбилизации осуществляется по трем способам (рис.), которые отличаются по механизму. а соединения, содержащие полярную группу располагаются в мицелле так, чтобы. Соллюбилизация неполярных соединений, объясняется их внедрением в углеводородную часть мицеллы, а соединения, содержащие полярную группу располагаются в мицелле так, чтобы их углеводородный хвост находился внутри мицеллы, а полярная группа была обращена наружу. В результате соллюбилизации получают устойчивые дисперсные системы.

Наиболее важное свойство растворов коллоидных ПАВ – это их моющее действие. Молекулы ПАВ постепенно проникают между загрязняющими частицами и очищаемой поверхностью, создавая расклинивающее действие, которое отрывает частицу грязи от поверхности. Моющее действие ПАВ, таким образом включает в себя ряд коллоидно-химических процессов: адсорбцию, эмульгирование, стабилизацию суспензии и пенообразование.

Отрицательной стороной ПАВ является их стойкость к биологическому разложению. Попадая в воду или почву, они загрязняют окружающую среду.

4. Вопросы

1. Как влияет на процесс застудневания концентрация растворов ВМС и pH?
2. Как влияет синерезис на достижение равновесия в студне?
3. Сопоставьте строение мицелл в лиофобных коллоидах и в растворе ПАВ.
4. Какова роль соллюбилизации в биологических процессах?
5. Каково значение гелей в технологии пищевых производств?
6. Каково значение студней в пищевой технологии?
7. Что такое полукolloиды?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткий курс физической и коллоидной химии позволяет заложить фундамент развития качественных и количественных представлений об окружающем мире. Эти знания необходимы для дальнейшего изучения специальных дисциплин, связанных с технологией пищевых производств.

Современное состояние науки характеризуется рассмотрением основных физико-химических процессов на атомно-молекулярном уровне. Главенствующую роль играют термодинамические и кинетические аспекты сложных физико-химических взаимодействий, определяющих в конечном счете направление химических превращений. Выявление закономерностей протекания химических реакций в свою очередь подводит к возможности управления этими реакциями при решении как научных, так и технологических задач.

Коллоидная химия, связана прежде всего с изучением двух крупных классов систем с высокоразвитой поверхностью – коллоидных систем и растворов ВМС. Решение основных задач по интенсивной технологии в пищевом производстве диктует необходимость получения будущими специалистами фундаментальных знаний, в частности по физической и коллоидной химии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная:

1. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1988.
2. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. - М.: Просвещение, 1975.
3. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1983.
4. Кузнецов В.В., Усть-Качинцев В.К. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1976.

5. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии: В 2 Т. - М.: Химия. ТТ. 1-2, 1969.
6. Киреев В.А. Курс физической химии. - М.: Химия, 1978.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1976.
8. Николаев Л.А. Основы физической химии биологических систем - М.: Химия, 1977.
9. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. - Л.: Химия, 1983.
10. Баранова В.И. Расчеты и задачи по коллоидной химии – М.: Высшая школа, 1989.
11. Галинкер И.С., Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия –М.: Высшая школа, 1974.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица	
	название	обозначение
<i>Основные единицы</i>		
Длина	Метр	м
Масса	Килограмм	кг
Время	Секунда	с
Сила электрического тока	Ампер	а
Температура	Кельвин	к
Количество вещества	Моль	моль
<i>Производные единицы</i>		
Объем	Кубический метр	м ³
Плотность	Килограмм на кубический метр	кг/м ³
Сила, вес	Ньютон	Н
Давление	Паскаль	Па
Энергия, работа, количество теплоты	Джоуль	Дж
Мощность	Ватт	Вт
Количество электричества	Кулон	Кл
Электрическое напряжение, электрический потенциал, электродвижущая сила	Вольт	В

Таблица 2

Некоторые важнейшие физические константы

Скорость света в вакууме	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$
Нормальное ускорение силы тяжести	$g = 9.81 \text{ м/с}^2$
Постоянная Авогадро	$N_A = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ кмоль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8314 \text{ Дж/ (кмоль} \cdot \text{К)}$
Постоянная Больцмана	$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Л; R}$
Постоянная Планка	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Заряд электрона	$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$
Масса покоя Электрона протона нейтрона	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ $m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ $m_n = 1.675 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Удельный заряд электрона	$e/m_e = 1,756 \cdot 10^{11} \text{ к/кг}$
Электрическая постоянная	$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$

Таблица 3

Соотношение между некоторыми единицами СИ

и единицами других систем

(отношение единицы СИ к единице указанной системы)

Величина	Обозначения единиц СИ	Число единиц других систем, содержащихся в единице СИ					
		обозначение	соотношение	обозначение	соотношение	обозначение	соотношение
Длина	м	см	10^2	см	10^2	м	1
Масса	кг	г	10^3	г	10^3	т.е.м.	0,102
Время	с	с	1	с	1	с	1
Сила	Н	дин	10^5	дин	10^5	кГ	0,102
Энергия	Дж	эрг	10^7	эрг	10^7	кГм	0,102
Мощность	Вт	эрг/с	10^7	эрг/с	10^7	кГм/с	0,102
Давление	Па	дин/см ²	10	дин/см ²	10	кГ/м ²	0,102
Сила тока	А	—	$3 \cdot 10^9$	—	10^{-1}	—	—
Количество электричества	Кл	—	$3 \cdot 10^9$	—	10^{-1}	—	—
Напряжение	В	—	1/300	—	10^8	—	—
Электрическая индукция	Кл	—	$4\pi \cdot 3 \cdot 10^5$	—	$4\pi \cdot 10^{-5}$	—	—
Поток электрической индукции	Кл/м ²	—	$4\pi \cdot 3 \cdot 10^9$	—	$4\pi \cdot 10^{-1}$	—	—
Напряженность электрического поля	В/м	—	$\frac{1}{3} \cdot 10^{-4}$	—	10^6	—	—
Электрическая емкость	Ф	см	$9 \cdot 10^{11}$	—	10^{-9}	—	—
Электрическое сопротивление	Ом	—	$\frac{1}{9} \cdot 10^{-11}$	—	10^9	—	—
Напряженность магнитного поля	А/м	—	$4\pi \cdot 3 \cdot 10^7$	Э	$4\pi \cdot 10^{-3}$	—	—
Магнитная индукция	Тл	—	$\frac{1}{3} \cdot 10^{-6}$	Гс	10^4	—	—
Диэлектрическая проницаемость	Ф/м	—	$4\pi \cdot 9 \cdot 10^9$	—	$4\pi \cdot 10^{-11}$	—	—

Таблица 4

Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}° энтропии S_{298}° и энергии Гиббсаобразования ΔG_{298}° некоторых веществ при 298 К (25°C)

Вещество	ΔH_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° кДж/моль
Al ₂ O ₃ (к.)	−1676,0	50,9	−1582,0
С (графит)	0	5,7	0
CCl ₄ (ж.)	−135,4	214,4	−64,6
CH ₄ (г.)	−74,9	186,2	−50,8
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г.)	52,3	219,4	68,1
C ₂ H ₆ (г.)	−89,7	229,5	−32,9
C ₆ H ₆ (ж.)	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH (ж.)	−277,6	160,7	−174,8
C ₆ H ₁₂ O ₆ (глюкоза)	−1273,0	—	−919,5
CO (г.)	−110,5	197,5	−137,1
CO ₂ (г.)	−393,5	213,7	−394,4
CaCO ₃ (к.)	−1207,0	88,7	−1127,7
CaF ₂ (к.)	−1214,6	68,9	−1161,9
Ca ₃ N ₂ (к.)	−431,8	105	−368,6
CaO (к.)	−635,5	39,7	−604,2
Ca(OH) ₂ (к.)	−986,6	76,1	−896,8
Cl ₂ (г.)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г.)	76,6	266,2	94,2
ClO ₂ (г.)	105,0	257,0	122,3
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	—	—
Cr ₂ O ₃ (к.)	−1440,6	81,2	−1050,0
CuO (к.)	−162,0	42,6	−129,9
FeO (к.)	−264,8	60,8	−244,3
Fe ₂ O ₃ (к.)	−822,2	87,4	−740,3
Fe ₃ O ₄ (к.)	−1117,1	146,2	−1014,2
H ₂ (г.)	0	130,5	0
HBr (г.)	−36,3	198,6	−53,3
HCN (г.)	135,0	113,1	125,5
HCl (г.)	−92,3	186,8	−95,2
HF (г.)	−270,7	178,7	−272,8
HI (г.)	26,6	206,5	1,8
HN ₃ (ж.)	294,0	328,0	238,8
H ₂ O (г.)	−241,8	188,7	−228,6
H ₂ O (ж.)	−285,8	70,1	−237,3
H ₂ S (г.)	−21,0	205,7	−33,8
KCl (к.)	−435,9	82,6	−408,0
KClO ₃ (к.)	−391,2	143,0	−289,9
MgCl ₂ (к.)	−641,1	89,9	−591,6
Mg ₃ N ₂ (к.)	−461,1	87,9	−400,9
MgO (к.)	−601,8	26,9	−569,6
N ₂ (г.)	0	191,5	0
NH ₃ (г.)	−46,2	192,6	−16,7
NH ₄ NO ₂ (к.)	−256	—	—
NH ₄ NO ₃ (к.)	−365,4	151	−183,8
N ₂ O (г.)	82,0	219,9	104,1
NO (г.)	90,3	210,6	86,6
N ₂ O ₃ (г.)	83,3	307,0	140,5
NO ₂ (г.)	33,5	240,2	51,5

Продолжение

Вещество	ΔH_{298}° кДж/моль	S_{298}° Дж/(моль·К)	ΔG_{298}° кДж/моль
N ₂ O ₄ (г.)	9,6	303,5	98,4
N ₂ O ₅ (к.)	—42,7	178	114,1
NiO (к.)	—239,7	38,0	—211,6
O ₂ (г.)	0	205,0	0
OF ₂ (г.)	25,1	247,0	42,5
P ₂ O ₃ (к.)	—820	173,5	—
P ₂ O ₅ (к.)	—1492	114,5	—1348,8
PbO (к.)	—219,3	66,1	—189,1
PbO ₂ (к.)	—276,6	74,9	—218,3
SO ₂ (г.)	—296,9	248,1	—300,2
SO ₃ (г.)	—395,8	256,7	—371,2
SiCl ₄ (ж.)	—687,8	239,7	—
SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
SiO ₂ (кварц)	—910,9	41,8	—856,7
SnO (к.)	—286,0	56,5	—256,9
SnO ₂ (к.)	—580,8	52,3	—519,3
Ti (к.)	0	30,6	0
TiCl ₄ (ж.)	—804,2	252,4	—737,4
TiO ₂ (к.)	—943,9	50,3	—888,6
WO ₃ (к.)	—842,7	75,9	—763,9
ZnO (к.)	—350,6	43,6	—320,7

Таблица 5

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

в водных растворах при 25°C

Электролит	K	$pK = -\lg K$
Азидоводород HN ₃	$2,6 \cdot 10^{-5}$	4,59
Азотистая кислота HNO ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	3,40
Аммония гидроксид NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Борная кислота (орто) H ₃ BO ₃ , K_1	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Бромноватистая кислота HOBг	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,68
Водорода пероксид H ₂ O ₂ , K_1	$2,6 \cdot 10^{-12}$	11,58
Кремниевая кислота H ₂ SiO ₃ , K_1	$2,2 \cdot 10^{-10}$	9,66
	$1,6 \cdot 10^{-12}$	11,80
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,74

Продолжение

Электролит	K	$pK = -\lg K$
Селенистая кислота H_2SeO_3 , K_1	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,46
K_2	$5 \cdot 10^{-8}$	7,3
Селеноводород H_2Se , K_1	$1,7 \cdot 10^{-4}$	3,77
K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Серная кислота H_2SO_4 , K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая кислота H_2SO_3 , K_1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,80
K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,21
Сероводород H_2S , K_1	$6 \cdot 10^{-8}$	7,22
K_2	$1 \cdot 10^{-14}$	14,0
Теллуристая кислота H_2TeO_3 , K_1	$3 \cdot 10^{-3}$	2,5
K_2	$2 \cdot 10^{-8}$	7,7
Теллуридоводород H_2Te , K_1	$1 \cdot 10^{-3}$	3,0
K_2	$1 \cdot 10^{-11}$	11,0
Угольная кислота H_2CO_3 , K_1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
K_2	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,33
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорноватистая кислота $HOCl$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	7,30
Хлоруксусная кислота $CH_2ClCOOH$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,85
Фосфорная кислота (орто) H_3PO_4 , K_1	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,12
K_2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	7,20
K_3	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,89
Фтороводород HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3,18
Циановодород HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,10
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4$, K_1	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1,27
K_2	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27

Таблица 6

Коэффициенты активности f ионов
при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора I	Заряд иона z			Ионная сила раствора I	Заряд иона z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,001	0,98	0,78	0,73	0,1	0,81	0,44	0,16
0,002	0,97	0,74	0,56	0,2	0,80	0,41	0,14
0,005	0,95	0,66	0,55	0,3	0,81	0,42	0,14
0,01	0,92	0,60	0,47	0,4	0,82	0,45	0,17
0,02	0,90	0,53	0,37	0,5	0,84	0,50	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21				

Таблица 7

Стандартные электродные потенциалы ε°
в водных растворах при 25°C

Элемент	Электродный процесс	$\varepsilon^\circ, В$
Ag	$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag + 2CN^-$	-0,29
	$Ag^+ + e^- = Ag$	0,80
Al	$AlO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	-2,35
	$Al + 3e^- = Al$	-1,66
Au	$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au + 2CN^-$	-0,61
	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,50
	$Au^+ + e^- = Au$	1,69
Ba	$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,90
Bi	$Bi^{2+} + 3e^- = Bi$	0,21
Br	$Br_2(ж.) + 2e^- = 2Br^-$	1,07
	$HOBr + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	1,34
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,87
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,40
Cl	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
	$HOCl + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	1,49
Co	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,28
	$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,81
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,74
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cu	$[Cu(CN)_2]^- + e^- = Cu + 2CN^-$	-0,43
	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,15
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
	$Cu^+ + e^- = Cu$	0,52
F	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,44
	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,04
	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,36
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
H	$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,25
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	0,79
	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	0,85
	$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	0,92
I	$I_2(к.) + 2e^- = 2I^-$	0,54
	$IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2(к.) + 6H_2O$	1,19
	$2HOI + 2H^+ + 2e^- = I_2(к.) + 2H_2O$	1,45
K	$K^+ + e^- = K$	-2,92
Li	$Li^+ + e^- = Li$	-3,04
Mg	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,36
Mn	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,56
	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,60
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Na	$Na^+ + e^- = Na$	-2,71
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,25
O	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,68
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78

Элемент	Электродный процесс	ξ° , В
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,13
	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- = \text{Pb}^{2+}$	1,69
Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1,19
S	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S}$	0,14
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Se	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,14
	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
Te	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}$	-0,72
Zn	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,76