

О.В. Демина, И.И. Головнева

**ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ
ХИМИЯ**

Красноярск 2018

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

О.В. Демина, И.И. Головнева

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано учебно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения»

Красноярск 2018

ББК 24.5я73

Д 30

Рецензенты:

*П.В. Миронов, д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии
древесины Сибирского государственного университета науки
и технологии имени академика М.Ф. Решетнева*

*Е.В. Грачева, канд. техн. наук, доц. каф. химии Сибирского
федерального университета*

Д 30 Демина, О.В.

Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / О.В. Демина,
И.И. Головнева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2018. – 200 с.

В пособии кратко изложены теоретические вопросы курса физической и коллоидной химии, приведены решение типовых задач, тесты и контрольные вопросы, лабораторный практикум.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья» и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения».

ББК 24.5я73

© Демина О.В., Головнева И.И., 2018

© ФГБОУ ВО «Красноярский государственный
аграрный университет», 2018

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие составлено по учебной программе курса «Физическая и коллоидная химия» для высших сельскохозяйственных учебных заведений.

Изучение курса физической и коллоидной химии в сельскохозяйственном вузе дает теоретическую основу для понимания таких дисциплин, как физиология, микробиология, почвоведение, агрохимия, защита растений, а знакомство с физико-химическими методами исследования позволяет шире использовать их для решения некоторых вопросов сельскохозяйственного производства. Кроме того, изучение физической и коллоидной химии дает богатейший материал для формирования диалектико-материалистического мировоззрения студентов.

Курс физической и коллоидной химии объединяет две дисциплины: физическую химию и коллоидную химию.

Основной формой работы студента является самостоятельная работа с книгой. Приступая к изучению курса, целесообразно вначале ознакомиться с программой. Далее следует перейти к тщательному изучению отдельных тем программы по учебнику, руководствуясь методическим пособием.

После изучения каждой темы необходимо ответить на вопросы для самостоятельной проверки и решить типовые задачи. Вопросы, подобные вопросам для самопроверки, являются основой экзаменационных билетов. При возникновении затруднений следует обратиться за консультацией (письменной или устной) к преподавателю. Письменные самостоятельные задания – существенный компонент изучения курса. Они помогут проработать теоретический материал, систематизировать и применить к решению практических примеров и задач. Эти задания могут показаться сложными, но они позволят перейти от стадий усвоения теоретического материала к стадии его применения.

Неумение решать задачи, субъективно ощущаемое теми, кто имеет пробелы в знании школьного курса или осваивает курс химии после большого перерыва в учебе, значительно ограничивает результативность занятий.

В то же время это неумение и следующий за ним отказ от попыток решать задачи приводит к тому, что некоторые знания и навыки вообще не формируются при таких занятиях даже при самых больших затратах времени.

ЧАСТЬ 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.1. Химическая термодинамика и термохимия

Теоретическая часть

Термодинамика изучает: переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой; энергетические эффекты, сопровождающие различные физические или химические процессы, зависимость их от условий протекания процессов; возможность, направление и пределы самопроизвольного (без затраты работы извне) течения самих процессов в рассматриваемых условиях.

Основные понятия и величины, используемые в термодинамике

Система – тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и отделенных от окружающей среды реальной или воображаемой границей. Различают *гомогенные* и *гетерогенные* системы.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и ограниченных от других частей системы поверхностью раздела.

Изолированная система – это система, лишенная возможности обмена веществом или энергией с окружающей средой и имеющая постоянный объем.

Закрытая система – это система, не способная обмениваться с окружающей средой веществом, но способная обмениваться с ней энергией, и может не сохранять постоянным свой объем.

Открытая система – это система, имеющая возможность обмениваться с окружающей средой и веществом, и энергией.

Состояние системы может быть охарактеризовано количественно с помощью *термодинамических переменных*. Все они взаимосвязаны и условно делятся на независимые переменные и термодинамические функции.

Переменные, которые фиксированы условиями существования системы и не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют *термодинамическими параметрами*. Параметры системы могут быть *экстенсивными* и *интенсивными*. Экстенсивные параметры зависят от массы или количества вещества, например, объем (V), энергия (U), энтропия (S), теплоемкость (C). Интенсивные параметры

не зависят от массы и имеют одинаковое значение во всех точках системы, например, температура (T), плотность (ρ), давление (P).

Термодинамические функции разделяют на *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, которым это состояние получено, например, энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), энергия Гиббса (G), энергия Гельмгольца (F). *Функции перехода* не зависят от пути, по которому происходит изменение системы, например, теплота (Q), работа (A).

Если параметры системы (все или некоторые) изменяются с течением времени, то говорят, что в системе происходит *процесс*.

Изобарический процесс протекает при постоянном давлении, *изохорический* – при постоянном объеме, *изотермический* – при постоянной температуре, *адиабатический процесс* – система не принимает и не отдает теплоты, но может быть связана с окружающей средой работой.

Обратимый термодинамический процесс допускает возможность возврата системы в первоначальное состояние без изменения в окружающей среде.

Из различных форм энергии для характеристики процессов особенно важны внутренняя энергия и энтальпия. *Внутренняя энергия* (U) – функция состояния. Физически обозначает величину, характеризующую общий запас энергии, включая энергию поступательного и вращательного движения молекул; энергию внутримолекулярного колебательного движения атомов и атомных групп молекулы; энергию вращения электронов, энергию ядер, без учета кинетической энергии тела в целом и его потенциальную энергию положения. Определить абсолютную величину внутренней энергии какой-либо системы невозможно, так как неизвестным остается значение U_0 (при $T=0\text{K}$). Однако большей частью можно измерить изменение энергии ΔU . Она считается положительной, если внутренняя энергия системы возрастает.

Энтальпия – другая функция состояния системы. Она определяется простым соотношением

$$H = U + PV. \quad (1.1)$$

Принимается, что $U_0=H_0$. Энергия передается от одной части системы к другой в форме теплоты (форма передачи энергии посредством хаотического, беспорядочного движения молекул, не связанная с перемещением масс и изменением внешних параметров) или работы

(макроскопический способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров). В общем случае теплота не относится к функциям состояния системы.

Экзотермические и эндотермические процессы

Химические реакции сопровождаются *поглощением (эндотермические)* или *выделением (экзотермические) теплоты*. *Тепловым эффектом процесса называется сумма поглощаемой теплоты и всей работы, выполненной окружающей средой над данной системой, исключая работу внешнего давления*. В термодинамике теплота положительна ($+Q$), если она поглощается системой, и отрицательна ($-Q$), если выделяется системой.

Тепловой эффект для изохорно-изотермического процесса равен $\Delta U = U_2 - U_1$; для изобарно-изотермического процесса $\Delta H = H_2 - H_1$.

Теплоемкость. Различают *среднюю теплоемкость* системы \bar{C} , относящуюся к изменению температуры единицы массы вещества на некоторую конечную величину и равную отношению количества сообщенной теплоты к соответствующему изменению температуры:

$$\bar{C} = \frac{Q}{\Delta T}. \quad (1.2)$$

Истинная теплоемкость C соответствует бесконечно малому изменению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (1.3)$$

где C_V – изохорная теплоемкость; C_P – изобарная теплоемкость.

Давление (P) определяется как сила, действующая на единицу поверхности, и может быть выражена в различных единицах (в системе СИ – Па, равный 1 Н/м^2).

Работа (A) является одной из форм передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой работа выполняется. Работа положительна, если совершается системой над окружающей средой. По правилам ИУРАК $W = -A$. Работа определяется фактором интенсивности и фактором ёмкости (экстенсивности). Если фактор интенсивности постоянная величина, то работа равна фактору интенсивности, умноженному на изменение фактора ёмкости.

Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики является постулатом, логически недоказуемым. Если в каком-либо процессе энергия одного вида исчезает, то взамен ее появляется энергия в другой форме в количестве, строго эквивалентном первому. Разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях. Поэтому в любой изолированной системе общий запас энергии сохраняется постоянным.

В любом процессе превращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ какой-нибудь системы равно количеству теплоты (Q) сообщенной системе за вычетом работы (A), совершенной системой:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.4)$$

Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями, уравнение (1.4) примет вид

$$dU = \delta Q - \delta A. \quad (1.5)$$

Из уравнения (1.5) вытекает ряд следствий. Для кругового процесса $\Delta U = 0$ и $Q = A$. Во многих случаях работа совершается только против внешнего давления, тогда для *изотермического* процесса $\delta A = P \cdot dV$ и уравнение (1.5) приводит к равенству

$$dU = \delta Q - PdV. \quad (1.6)$$

Для *изохорных* процессов $dV = 0$ и уравнение (1.6) превратится в уравнение

$$\delta Q = dU. \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.1) $dH = dU + PdV + VdP$, тогда для *изобарных* процессов ($dP = 0$) следует $dH = dU + PdV$.

Эти соотношения показывают, что при постоянной температуре в изохорном процессе тепловой эффект равен ΔU , а в изобарном процессе тепловой эффект ΔH не зависит от пути перехода системы.

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (1.8)$$

Для идеальных газов PV при постоянной температуре для данного количества газа постоянно. Для n молей $PV = nRT$ и, если в реакции расходуется n_1 молей газа и образуется n_2 молей газа, то $\Delta(PV) = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT$

$$\text{и} \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT. \quad (1.9)$$

В конденсированных системах различие между ΔH и ΔU незначительно.

Теперь можно вывести два важных соотношения для теплоемкостей. Истинная теплоемкость равна $C = \partial Q / \partial T$. Тогда для изохорных процессов, согласно уравнению (1.7),

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad (1.10)$$

и для изобарных процессов соответственно

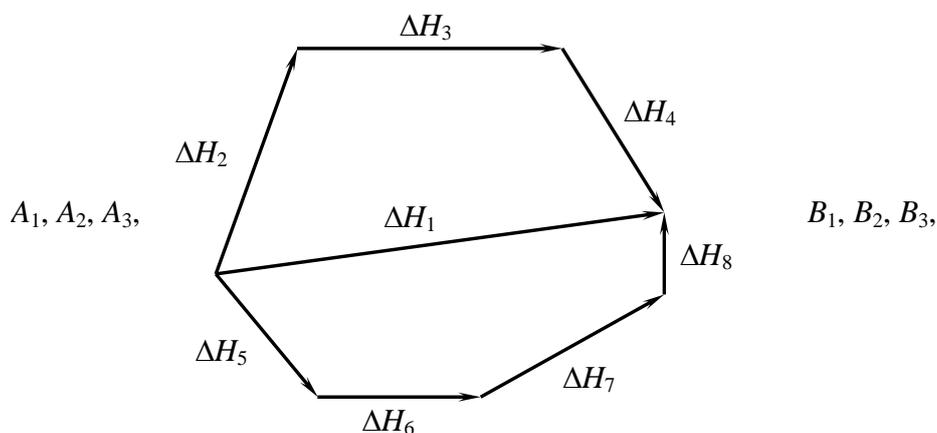
$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.11)$$

Оба эти равенства справедливы для любых веществ и для любого агрегатного состояния.

Закон Гесса

В 1840 г. Гесс открыл закон, получивший его имя и являющийся основным законом термохимии: если из данных исходных веществ можно различными путями получить заданные конечные продукты, то независимо от путей получения, т. е. от вида промежуточных реакций, суммарный тепловой эффект для всех путей будет одним и тем же. Закон вполне строг для изохорных и изобарных процессов.

Представим процесс превращения исходных веществ A_1, A_2, A_3, \dots в продукты B_1, B_2, B_3, \dots , причем превращение может быть осуществлено различными путями, тогда тепловые эффекты должны быть связаны между собой соотношением $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$:



Следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum n_i \Delta H_{обp}^0 (\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H_{обp}^0 (\text{исходных веществ}),$$

где $\Delta H_{обp}^0$ – энтальпии образования соответствующих веществ.

Это уравнение наиболее часто используется для расчета теплового эффекта реакции на основе известных значений энтальпий образования веществ.

Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики утверждает, что в изолированной системе количество внутренней энергии постоянно. Кроме того, он говорит об эквивалентности разных форм энергии и дает соотношение между ΔU , Q и A . Он не отвечает на вопрос о характере, возможности и направленности процессов, связанных с превращением энергии.

Второй закон отвечает на вопрос, какие процессы в системе при данных условиях идут самопроизвольно, сколько при этом можно получить работы и каково состояние равновесия. Он дает ответ на вопрос, какие должны быть внешние условия, чтобы процесс шел в нужном направлении. Закон применим к макросистемам, т. е. имеет статистический характер.

Возможность и направление самопроизвольного протекания процесса

Существуют два метода рассмотрения вопроса. Первый метод: работа и величины различных форм энергии могут рассматриваться как произведения двух величин – фактора интенсивности и фактора емкости (экстенсивности). Фактор интенсивности характеризует напряжение или потенциал данного вида энергии (давление газа, темпе-

ратура тела, потенциал электрического заряда), он не зависит от количества вещества, количества электричества, объема, которые являются факторами ёмкости. *Возможность направления и предел самопроизвольного протекания процессов перехода энергии или вещества от одной части системы к другой зависят только от соотношения факторов интенсивности.*

Примеры: переход тепла к холодному телу, переход газа от высокого давления к низкому, переход электронов в сторону более низкого потенциала. Предел и направление самопроизвольного процесса перехода компонента определяет фактор интенсивности – химический потенциал μ .

Первый метод можно сформулировать так: *самопроизвольное протекание процессов взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания фактора интенсивности для всех частей системы; достижение одинакового значения этого фактора является пределом самопроизвольного течения процессов в данных условиях и, следовательно, условием равновесия.* Метод неприменим к однородным системам.

Второй метод является общим: *для любой термодинамической системы при данных условиях ее существования всегда имеется некоторый общий критерий, которым характеризуется возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов.* Для изолированных систем это энтропия (S). В других условиях существуют другие термодинамические функции.

Согласно второму закону: в изолированной системе самопроизвольно совершаются процессы, идущие с возрастанием энтропии системы, процесс идет самопроизвольно до такого состояния, при котором энтропия достигает максимума при данных условиях.

Формулировка второго закона термодинамики

Второй закон термодинамики является постулатом, он утверждает: *теплота не может переходить самопроизвольно от более холодного тела к теплему или невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение теплоты в работу или невозможно построить такой вечный двигатель второго рода, все действие которого сводилось бы к производству работы и соответственно охлаждению теплового источника.*

Существует еще одна формулировка второго закона термодинамики: *наибольший КПД тепловой машины не зависит от природы и вида тела и веществ, участвующих в работе машины, а только от температуры теплоотдатчика и теплоприемника.*

Второй закон термодинамики дает возможность показать, что коэффициент полезного действия цикла Карно равен

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.12)$$

Следовательно, КПД такой машины зависит только от *температур теплоотдатчика и теплоприемника.*

Энтропия. Необратимые процессы

Теплоту, как и работу, можно определить фактором интенсивности и фактором ёмкости. Для процессов, происходящих при постоянной температуре, количество передаваемой теплоты должно равняться произведению фактора интенсивности (температуры T) на фактор ёмкости Q/T (приведенная теплота). Для обратимых процессов она не зависит от пути перехода и всецело определяется начальным и конечным состояниями системы.

Клаузиус на основе второго закона термодинамики показал, что есть термодинамическая функция, являющаяся функцией состояния, изменение которой для изотермического перехода теплоты равно приведенной теплоте процесса. Эта функция получила название *энтропия* S . Для изотермического процесса перехода теплоты

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (1.13)$$

а для обратимого перехода бесконечно малого количества теплоты δQ

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.14)$$

dS – полный дифференциал, и изменение энтропии в процессе не зависит от пути перехода.

$$\Delta S = S_2 - S_1. \quad (1.15)$$

Обратимые процессы протекают последовательно через ряд состояний равновесия. Самопроизвольные процессы необратимы. В термодинамическом смысле это такие процессы, после протекания которых систему нельзя вернуть в начальное состояние, не оставив каких-либо изменений в ней или окружающей среде.

Переход теплоты от более горячего тела к холодному в изолированных системах сопровождается возрастанием энтропии системы.

В изолированных системах всякий самопроизвольно протекающий процесс сопровождается возрастанием энтропии.

Процесс протекает самопроизвольно, пока система не переходит в равновесное состояние (S_{max}). При устойчивом равновесии должно соблюдаться условие

$$\left. \begin{aligned} dS &= 0, \\ d^2S &< 0. \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

Вывод справедлив для изолированных систем ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$). Этот вывод можно применить и для систем с постоянными значениями H и P .

Для других же условий существования систем направление течения самопроизвольных процессов и предел их протекания (состояние равновесия) определяется изменением не энтропии, а других термодинамических функций.

Энтропия и термодинамическая вероятность системы

Рассмотрим понятие *термодинамической вероятности*. Одно и то же термодинамическое состояние системы может отвечать различным распределениям энергии между отдельными частицами, т. е. данное *макросостояние* системы может быть осуществлено большим числом различных *микросостояний*. *Термодинамической вероятностью* называется число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию системы.

Общее число перестановок для N частиц равно $N!$ Пусть в системе N_1 частиц первого вида, неразличимых между собой, N_2 частиц второго вида, неразличимых между собой и т. д. Тогда число различных перестановок в системе равно $N!/(N_1! \cdot N_2!)$. Термодинамическая вероятность (W) выражается уравнением

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$$

Для идеальных газов наиболее вероятным состоянием является беспорядок. Этому состоянию отвечает наибольшее значение энтропии S . Энтропия является функцией термодинамической вероятности системы $S = f(W)$. Для системы, состоящей из нескольких частей – 1, 2, 3, энтропия

$$S_{\text{сист}} = S_1 + S_2 + S_3 + \dots,$$

а термодинамическая вероятность

$$W_{\text{сист}} = W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot \dots$$

т. е. $S_{\text{сист}} = S_1 + S_2 + S_3 + \dots = f(W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot \dots)$.

Так как $S_1 = f(W_1)$, $S_2 = f(W_2)$; $S_3 = f(W_3)$ и т. д.,
то $f(W_1 \cdot W_2 \cdot W_3 \cdot \dots) = f(W_1) + f(W_2) + f(W_3)$.

Отсюда следует, что функция f является логарифмической, следовательно,

$$S = k \cdot \ln W + \text{const}, \quad (1.17)$$

где $k = R/N_0$, а $\text{const} = 0$.

Статистическая термодинамика показывает, что энтропию (S) можно рассматривать как сумму составляющих, относящихся к различным формам движения частиц. Обычно

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{вн. вращ}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}},$$

где следующие составляющие энтропии: пост. – поступательное; вращ. – вращательное; вн. вращ. – внутреннее вращательное; кол. – колебательное движение; эл. – энтропия движения электронов.

Характеристические функции и термодинамические потенциалы

В 70-х годах XIX в. были открыты термодинамические функции, изменение которых давало возможность в простой форме определить направление самопроизвольного течения процесса и условия равновесия.

Характеристическая функция – это такая функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы. Наиболее часто используются: 1 – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал); 2 – энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал); 3 – внутренняя энергия; 4 – энтальпия; 5 – энтропия. Первые четыре называются термодинамическими потенциалами.

Функция $(U - T \cdot S)$ называется энергией Гельмгольца (изохорно-изотермическим потенциалом) F .

$$F = U - TS. \quad (1.18)$$

Для всякого изотермического процесса

$$\left. \begin{array}{l} \text{или} \\ dF = dU - TdS, \\ \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \end{array} \right\} \quad (1.19)$$

Максимальная работа в изотермическом процессе равна

$$A_m = -\Delta F, \quad (1.20)$$

где F определяет направление и предел течения самопроизвольных процессов для систем при постоянных температуре и объеме.

То же самое для систем с постоянной температурой и давлением определяется изобарно-изотермическим потенциалом (или энергией Гиббса):

$$G = H - TS, \quad (1.21)$$

или

$$G = U - TS + PV; \quad G = F + PV.$$

Для любого процесса

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(PV),$$

для изобарного процесса отсюда следует

$$\Delta G = \Delta F + P\Delta V, \quad (1.22)$$

для изотермического

$$\left. \begin{aligned} dG &= dH - TdS, \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S. \end{aligned} \right\} \quad (1.23)$$

Максимально полезная работа A'_m изотермического процесса

$$A'_m = -\Delta G. \quad (1.24)$$

$$A'_m = A_m - P\Delta V. \quad (1.25)$$

Таким образом, *максимально полезная работа A'_m равна максимальной работе A_m за вычетом работы против внешнего давления.*

Полные дифференциалы:

$$dF = dU - TdS - SdT, \quad (1.26)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP. \quad (1.27)$$

Подставив dU после сокращения, получим

$$dF \leq -SdT - PdV, \quad (1.28)$$

$$dG \leq -SdT + VdP, \quad (1.29)$$

откуда при $dV = 0, dT = 0$

$$dF \leq 0, \quad (1.30)$$

при $dP = 0, dT = 0$

$$dG \leq 0. \quad (1.31)$$

Итак, в системах, находящихся при постоянном объеме и температуре, самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые самопроизвольно уменьшают F , причем пределом их протекания, т. е. условием равновесия, является достижение минимального для данных условий значения функции F , т. е. условие

$$\left. \begin{array}{l} dF = 0, \\ d^2 F > 0. \end{array} \right\} \quad (1.32)$$

В системах при постоянном давлении и температуре самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением G , причем пределом их протекания или условием равновесия служит достижение минимума для данных условий значения функции G , т. е. условие

$$\left. \begin{array}{l} dG = 0, \\ d^2 G > 0. \end{array} \right\} \quad (1.33)$$

Процессы с $dG > 0$ могут происходить, но лишь при совершении работы над системой (электролиз, фотосинтез).

В соответствии со вторым началом термодинамики при постоянных температуре и объеме самопроизвольно протекают только процессы с $dF < 0$ и условием равновесия служит значение $dF = 0$. Следовательно,

- 1) при $dS = 0$ самопроизвольно идут процессы, если $dU < 0$;
- 2) в изолированной системе ($dU = 0$) самопроизвольно протекают процессы при $dS > 0$.

В общем же случае dF определяется суммарным влиянием одновременно и внутренней энергии, и энтропии.

Равновесие

Равновесное состояние – это такое термодинамическое состояние системы, которое неизменно во времени, причем эта неиз-

меняемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

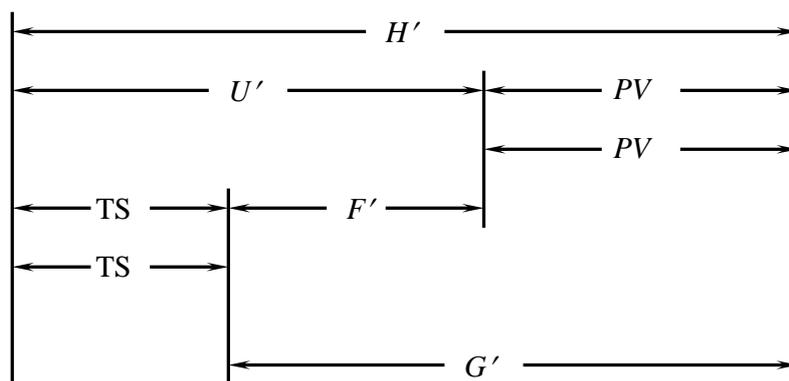
При устойчивом равновесии любые состояния, смежные с ним, менее устойчивы и переход к ним из состояния устойчивого равновесия всегда связан с необходимостью совершения работы.

Согласно статистической механике, равновесное состояние наиболее вероятно в динамических условиях. Физически устойчивое равновесие динамическое. Оно устанавливается не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а при протекании его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Равенство скоростей прямого и обратного процессов является причиной сохранения системы без изменения во времени (при неизменности внешних условий). Устойчивое равновесие называется истинным.

Понятия и соотношения

Ниже на схеме показаны соотношения между важнейшими термодинамическими функциями: энтальпией H , внутренней энергией U , величиной PV , изотермическими потенциалами F и G и функцией TS .

Соотношения между основными термодинамическими функциями изображены на следующей схеме:



Рассмотрим величину $TS = U - F$. Иногда TS называют *связанной энергией*. Она определяет ту часть внутренней энергии, которую нельзя превратить в работу в изотермических условиях.

Определить абсолютные значения U , а следовательно, и H , F , G невозможно. Неизвестны U_0 , H_0 при 0K . Можно показать, что $F_0 = U_0$; $G_0 = H_0$ и H_0 мало отличается от U_0 . На схеме значения функций представлены за вычетом соответствующих неопределенных постоянных (для отличия эти значения отмечены $'$). Итак,

$$U'_T = U_T - U_0; H'_T = H_T - H_0; F'_T = F_T - F_0; G'_T = G_T - G_0.$$

Полагая $H_0 = U_0$, можно считать $U_0 = H_0 = F_0 = G_0$. Эти неопределенные значения не столь важны, так как обычно на практике используют их изменение, а не абсолютные значения.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое энергия? Перечислите известные вам виды энергии. Сформулируйте закон сохранения энергии.

2. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

3. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: энтальпией, энтропией, работой, теплотой, свободной энергией Гиббса?

4. Что понимается под внутренней энергией термодинамической системы? Что такое энтальпия? Изменение теплоты реакции можно выразить через величины ΔH и ΔU . В чем различие между ними? Напишите уравнение связи ΔH и ΔU . Величину ΔH или ΔU целесообразнее использовать при изучении химических реакций? Почему?

5. Сформулируйте первый закон термодинамики – закон сохранения энергии. Приведите его математическое выражение.

6. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него. Укажите условия его применения. Как рассчитывают тепловые эффекты реакций, которые не могут быть найдены экспериментально? Какие данные для этого необходимы?

7. Укажите связь закона Гесса с первым законом термодинамики.

8. Как определяют тепловой эффект реакции, используя энтальпии образования веществ?

9. Что такое параметры состояния системы? Какие параметры состояния термодинамической системы являются интенсивными, экстенсивными? Перечислите термодинамические параметры, применяющиеся для описания систем, в которых протекает химическая реакция (в том числе и биологических).

10. Какие процессы в термодинамике называются обратимыми; необратимыми? Приведите примеры. Как изменяется энтропия систем, в которых протекают эти процессы?

11. Что такое энтропия? Какой физический смысл имеет различие величин ΔS и $\Delta Q/T$ в случае необратимых процессов? Как может изменяться энтропия изолированной, закрытой и открытой систем?

12. Укажите, увеличится или уменьшится энтропия в следующих процессах: плавление льда, разложение N_2O_4 ($N_2O_4 = 2NO_2$), получение аммиака ($N_2 + 3H_2 = 2NH_3$), растворение поваренной соли в воде, конденсация пара. Дайте объяснения на основе представлений об изменении степени упорядоченности в этих системах.

13. Сформулируйте третий закон термодинамики. Как на его основе производят вычисление абсолютных энтропий? Для чего нужны эти величины?

14. Для каких условий справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? При каких условиях это не так?

15. Что называется свободной энергией Гиббса? Как рассчитать энергию Гиббса химической реакции?

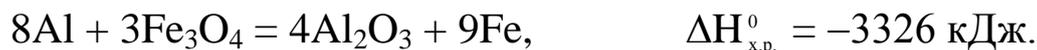
16. Как связана величина свободной энергии Гиббса химического процесса с константой его равновесия? Каково значение этого выражения?

17. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:

- а) при постоянном давлении и температуре;
- б) в изолированной системе?

Решение типовых задач

1. Вычислить энтальпию образования оксида железа(II, III), исходя из уравнения



Энтальпия образования оксида алюминия равна -1669 кДж/моль.

Решение. В основе термохимических расчетов лежит следствие из закона Гесса:

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \sum n \cdot \Delta H_{\text{продуктов}}^0 - \sum n \cdot \Delta H_{\text{исходных веществ}}^0.$$

Распишем тепловой эффект реакции восстановления железа, используя это следствие:

$$\Delta H_{\text{x.p.}}^{\circ} = (9 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) - (8 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Al}) + 3 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)).$$

Поскольку энтальпии образования простых веществ равны нулю, а тепловой эффект реакции и энтальпия образования оксида алюминия даны в условии задачи, то можно рассчитать энтальпию образования оксида железа.

$$\begin{aligned} -3326 &= [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669)] - [2 \cdot 0 + 3\Delta H^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)], \\ \Delta H^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4) &= \frac{4 \cdot (-1669) + 3326}{3} = -1116,7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

2. Найти энтальпию процесса, соответствующего простейшему уравнению фотосинтеза, по величинам энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции.

Решение. Простейшее уравнение фотосинтеза:



Стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в этом процессе, найдем в таблице 4 приложения.

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -2820,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H_{\text{обр.}}(\text{O}_2), \text{ как простого вещества, равно } 0.$$

Воспользуемся для решения задачи законом Гесса. Для этого запишем термохимические уравнения всех процессов образования указанных веществ.



Умножим уравнения (2) и (3) на минус шесть и сложим почленно все эти уравнения, получим:



Подставляя величины S_{298}^0 в уравнение для данной реакции, получим с учетом коэффициентов уравнения:

$$\Delta S_{\text{x.p.}}^0 = 160,78 - (2 \cdot 5,21 + 3 \cdot 130,52 + \frac{1}{2} 205,18) = -343,79 \text{ Дж/К.}$$

4. Вычислить изменение энтропии при плавлении 10 г воды. Удельная теплота плавления q равна 19,12 Дж/г.

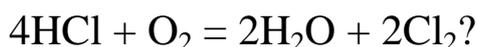
Решение. Изменение энтропии для изотермического обратимого процесса можно рассчитать по формуле

$$\Delta S = \frac{Q}{T},$$

где ΔS – изменение энтропии процесса; Q – теплота процесса; T – температура К.

Температура плавления льда 273,16 К. Таким образом, $\Delta S_{\text{пл.}}$ 1 г воды найдем как $\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{19,12}{273,16} = 0,070 \text{ Дж/К}\cdot\text{г}$. Для плавления 10 г вещества будем иметь 0,70 Дж/К·г.

5. Возможна ли в стандартных условиях реакция



Решение. Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, введена термодинамическая функция ΔG – свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяющая влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, и расчет ее ведут по формуле

$$\Delta G_{\text{x.p.}}^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{x.p.}}^0.$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G^0 < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из справочных таблиц необходимые данные:

Таблица 1.2 – Значения стандартных величин термодинамических функций

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль · К
HCl _(г)	-92,31	186,68
O ₂ (г)	0	205,03
Cl ₂ (г)	0	222,95
H ₂ O _(г)	-241,83	188,72

$$\Delta H_{x.p.}^0 = [2\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H^0(\text{Cl}_2)] - [4\Delta H^0(\text{HCl}) + \Delta H^0(\text{O}_2)] = \\ = [(2 \cdot (-241,83) + 2 \cdot 0) - [4 \cdot (-92,31) + 0]] = -112 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{x.p.}^0 = [2S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2S^0(\text{Cl}_2)] - [4S^0(\text{HCl}) + 3S^0(\text{O}_2)] = \\ = (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж/К} = -0,13 \text{ кДж/К}, \\ \Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T\Delta S_{x.p.}^0,$$

$$\Delta G_{x.p.}^0 = (-112) - 298 \cdot (-0,13) = -73,36 \text{ кДж}.$$

Энергия Гиббса химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

1.2. Химическая кинетика и катализ

Теоретическая часть

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

Кинетика химических реакций – учение о скорости их протекания, механизме химического взаимодействия и зависимости их от разных факторов.

Скорость гомогенной химической реакции характеризуется изменением количества реагирующих веществ в единицу времени в единице объема. Можно рассматривать изменение концентрации любого из реагирующих веществ. Концентрации исходных веществ будут уменьшаться, а получаемых – возрастать.

Для реакции $dB + dD = qQ + rR$ во времени исходные вещества расходуются, скорость реакции уменьшается.

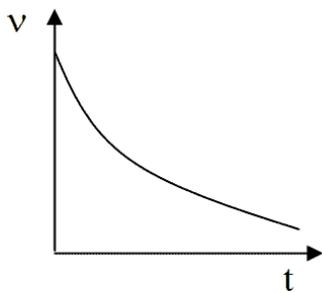


Рис. 1.1. Зависимость скорости реакции от времени

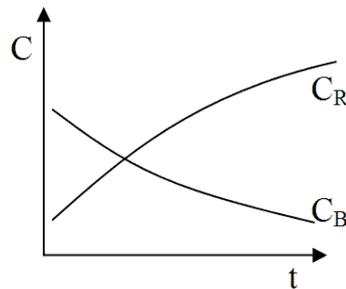


Рис. 1.2. Зависимость концентрации веществ от времени

Для промежутка времени $t_2 - t_1$ средняя скорость реакции

$$\bar{v} = \frac{-C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (1.34)$$

$$\text{Истинная скорость } v = \frac{-dC}{dt} \quad (1.35)$$

Скорость реакции всегда имеет положительный знак, а $\frac{dC}{dt}$ может быть и с положительным, и с отрицательным знаком. Например, для C_B

$C_2 < C_1$ и $\frac{dC}{dt} < 0$, и чтобы скорость была с положительным знаком, в уравнении следует взять минус. Для продуктов реакции все наоборот.

В гомогенной реакции число столкновений велико, но не все они приводят к реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации выражается в законе действия масс: *при постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая из концентраций участвует в степени, в простейших случаях равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции* (Гульдберг и Вааге 1867 г.). Закон строго соблюдается для веществ в газообразном состоянии (для идеальных газов). Применим к реакциям в разбавленных растворах



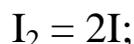
$$v = k C_{\text{NO}}^2 C_{\text{H}_2},$$

где k – константа скорости реакции, численно равная скорости реакции, когда концентрация каждого из веществ равна единице.

Кинетическая классификация химических реакций

Реакции разделяют по признаку молекулярности или по признаку порядка реакции. *Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется акт химического превращения.* Различают моно-, би-, тримолекулярные реакции. В сложных реакциях процесс идет через несколько стадий.

Пример *мономолекулярной* реакции (разложение молекул, внутримолекулярная перегруппировка):



$$v = kc, \tag{1.36}$$

или согласно (1.35)

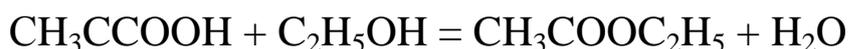
$$- \frac{dC}{dt} = kC. \tag{1.37}$$

Размерность константы скорости c^{-1} , мин^{-1} .

Пример *бимолекулярной* реакции, когда происходит взаимодействие при столкновении двух молекул различного или одного вида:



или реакция этерификации



$$v = kC_1C_2. \tag{1.38}$$

Согласно (1.35) для этих реакций

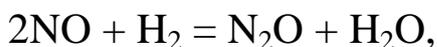
$$- \frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2. \tag{1.39}$$

При $C_1 = C_2$,

$$-\frac{dC}{dt} = kC_1^2. \quad (1.40)$$

k имеет размерность $l^3 m^{-1} t$ и выражается в л/моль·с (мин).

Пример *трехмолекулярной* реакции, когда для взаимодействия необходимо столкновение трех молекул одного или различных видов:



$$v = kC_1C_2C_3. \quad (1.41)$$

Порядок химической реакции определяется по более формальному признаку, чем молекулярность. *Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.* Порядок реакции может быть равен 0, 1, 2, 3 и иногда дробному числу.

Для реакции первого порядка зависимость скорости реакции от концентрации описывается уравнениями (1.36), (1.40); второго порядка – уравнениями (1.38), (1.39), (1.40).

Скорость определяется совокупностью огромного числа элементарных актов взаимодействия: одинаковых, параллельных, непараллельных или последовательных. Если один из компонентов в избытке, то его расход не отражается на концентрации. Например, омыление эфира по реакции $CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3CCOON + C_2H_5OH$, концентрация воды меняется незначительно и описывается уравнением реакции первого порядка.

В реакциях нулевого порядка скорость постоянна во времени, если, например, для омыления взять в избытке малорастворимый эфир.

Реакции первого порядка. К этим реакциям относятся реакции изомеризации, термического разложения веществ, радиоактивного распада и многие бимолекулярные реакции при условии, что концентрация одного из веществ поддерживается постоянной. Из уравнения (1.37)

$$-\frac{dC}{C} = k dt. \quad (1.42)$$

Интегрируя уравнение, получаем

$$\ln C = -kt + B. \quad (1.43)$$

Обозначим через C_0 начальную концентрацию (при $t = 0$), тогда $B = \ln C_0$, и

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt, \quad (1.44)$$

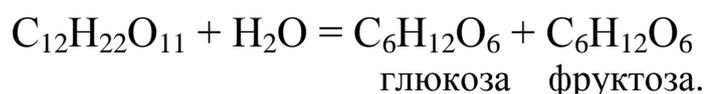
или

$$C = C_0 e^{-kt}. \quad (1.45)$$

Пусть $x = C_0 - C$ к моменту времени t , тогда уравнение примет вид

$$\ln \frac{C_0 - x}{C_0} = -kt. \quad (1.46)$$

Пример реакции первого порядка – реакция гидролитического разложения сахара (инверсия сахара) в воде:



Для кинетики этих реакций характерно, что в левой части содержится только отношение концентраций. Изменение обеих концентраций в одинаковое число раз не меняет промежуток времени. Это значит, что за одинаковые промежутки времени прореагировала одинаковая доля взятого количества исходного вещества. Поэтому в качестве количественной характеристики скорости реакции первого порядка может служить *период полураспада* (полупревращения) $\tau_{1/2}$. Если $C = C_0/2$, то

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}, \quad (1.47)$$

или

$$k = \frac{0,6932}{\tau_{1/2}}.$$

Реакции второго порядка. Примером такой реакции может служить омыление сложного эфира щелочью. Возьмем (1.38) при $C_{0,1} = C_{0,2} = C$ и

$v = -\frac{dC}{dt}$, и разделяя переменные, получаем

$$-\frac{dC}{C^2} = k dt, \quad (1.48)$$

или после интегрирования

$$\frac{1}{C} = kt + B. \quad (1.49)$$

Если известна концентрация для определенного времени, можно найти постоянную интегрирования B . Пусть C_0 при $t = 0$, то

$$B = \frac{1}{C_0}, \quad \text{отсюда} \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

или

$$\frac{C_0 - C}{C_0 C} = kt. \quad (1.50)$$

Введем убыль концентрации $x = C_0 - C$, тогда (1.50) примет вид

$$k = \frac{x}{t \cdot C_0 \cdot (C_0 - x)}. \quad (1.51)$$

Если $C_{0,1} \neq C_{0,2}$, то

$$k = \frac{1}{t \cdot (C_{0,1} - C_{0,2})} \ln \frac{C_{0,2} \cdot (C_{0,1} - x)}{C_{0,1} \cdot (C_{0,2} - x)}. \quad (1.52)$$

Отнеся (1.51) к моменту времени $\tau_{1/2}$, когда израсходована половина взятого количества вещества, т. е. $x = 0,5C_0$, то

$$k = \frac{1}{\tau \cdot C_0} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0}. \quad (1.53)$$

Рассмотрим реакцию омыления уксусноэтилового эфира щелочью. Кинетика описывается уравнением (1.51). Взято a молей каждого вещества. К моменту времени t прореагировало по x молей, оставшееся количество равно $a - x$, спирта и соли образовалось по x молей.

Выразим k через количество реагирующих веществ. Пусть $C_0 = \frac{a}{v}$, $x = \frac{x}{v}$. v – объем раствора. Тогда уравнение (1.51) примет вид

$$k = \frac{x \cdot v}{t \cdot a \cdot (a - x)} \quad (1.54)$$

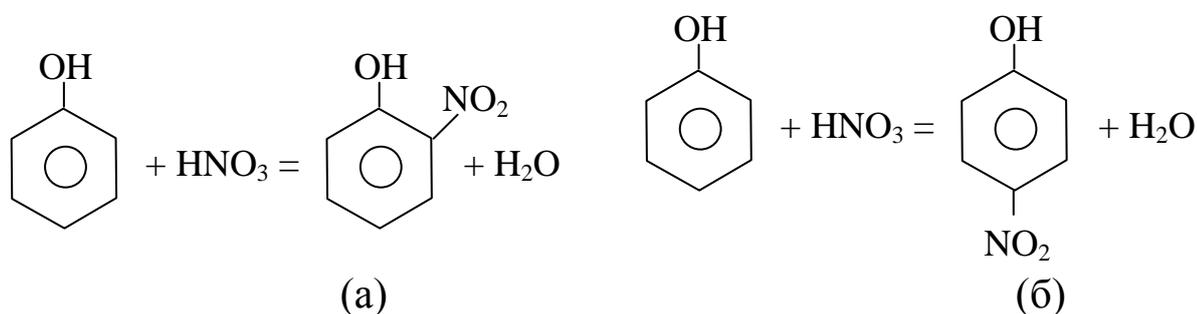
В реакции при $v = \text{const}$ $\frac{k}{v} = \text{const}$. Пусть $k' = \frac{k}{v}$ и

$$k' = \frac{x}{t \cdot a \cdot (a - x)} \quad (1.55)$$

Сложные реакции

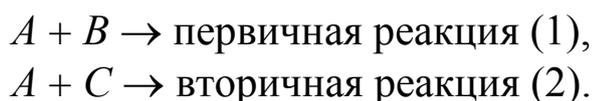
Различают параллельные, последовательные (консекутивные), сопряженные и обратимые реакции. Теория их основана на положении: при протекании в системе одновременно нескольких реакций, каждая из них происходит самостоятельно и к каждой из них в отдельности применимы уравнения кинетики простых реакций.

Параллельные реакции – такие, в которых взятые вещества одновременно реагируют в двух или более направлениях (в результате образуются разные продукты). Наиболее часто параллельные реакции встречаются в органической химии.



Последовательные реакции (многоступенчатые или консекутивные). К таким реакциям относятся реакции с промежуточными стадиями. В простейшем случае это две последовательные реакции первого порядка, например термический крекинг нефти, где бензин является промежуточным продуктом, распадающимся далее на газообразные вещества. Уравнение простейшей последовательной реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Расчет этих реакций очень сложен.

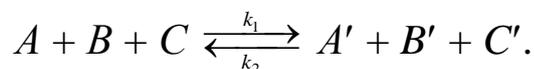
Сопряженные реакции. Это системы как минимум двух протекающих одновременно в одной фазе реакций, из которых одна зависит от другой. Такие реакции часто протекают в растворах и весьма распространены в живых организмах. Наиболее изученными являются реакции окисления, например окисление FeSO_4 и бензола пероксидом водорода. Сульфат железа (II) окисляется независимо от присутствия бензола (первичная реакция), но бензол окисляется лишь в присутствии FeSO_4 . Причина здесь в образовании общего промежуточного продукта, связывающего оба процесса – радикала OH . Таким образом, это совместные реакции вида



Реакция (2) осуществляется лишь при протекании реакции (1), т. е. при условии, если взяты вещества A , B и C . Вещество B , необходимое для возбуждения реакции (2), является ее *индуктором* (Fe^{2+}). Вещество A , общее для обеих реакций, называется *актором* (H_2O_2). Вещество C , трудноокисляемое, вовлекается в реакцию под действием индуктора и называется *акцептором* (C_6H_6).

Обратимые реакции

Скорость обратимой реакции равна разности между скоростями прямой и обратной реакций:



Для прямой реакции

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B C_C. \text{ (a)}$$

Для обратной реакции

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B C_C. \text{ (б)}$$

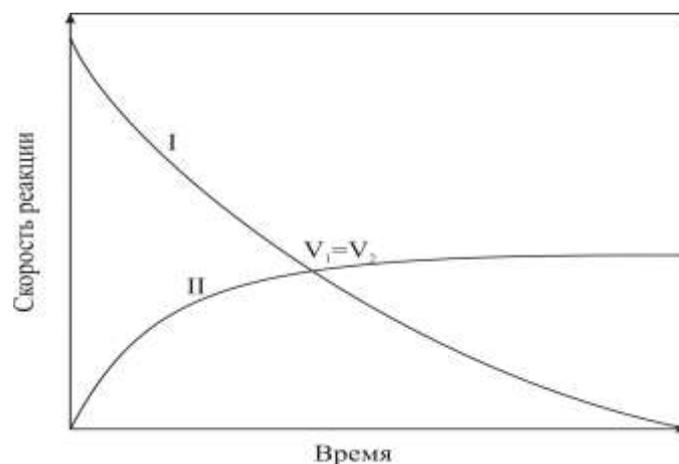


Рис. 1.3. Зависимость скоростей прямой и обратной реакции от времени

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

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C_A C_B C_C - k_2 C_{A'} C_{B'} C_{C'}. \quad (1.56)$$

В точке пересечения скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_1 C_A C_B C_C = k_2 C_{A'} C_{B'} C_{C'},$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{A'} \cdot C_{B'} \cdot C_{C'}}{C_A \cdot C_B \cdot C_C}.$$

Константа равновесия равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$K_C = \frac{k_1}{k_2}. \quad (1.57)$$

Влияние температуры на скорость реакции. Энергия активации

При повышении температуры скорость химической реакции увеличивается. Общий характер зависимости скорости химической реакции от температуры иллюстрируется кривыми на рисунке 1.4.

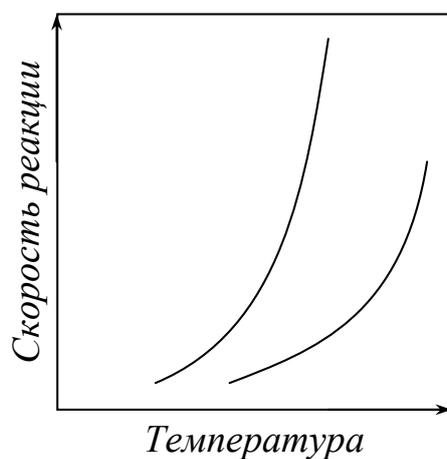


Рис. 1.4. Зависимость скоростей реакции от температуры

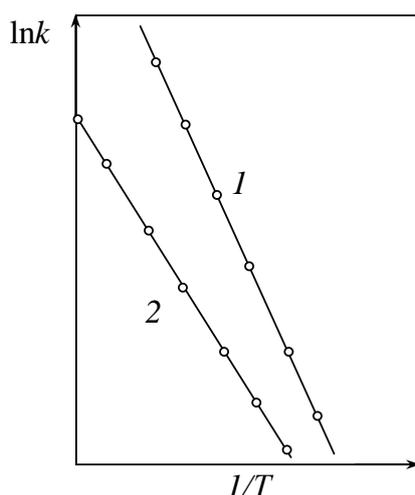


Рис. 1.5. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратного значения абсолютной температуры:
 1 – реакция разложения уксусного альдегида в газовой фазе;
 2 – реакция разложения ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе

Известно, что

$$\ln k = \frac{A}{T} + B, \quad (1.58)$$

A и B – константы. Это уравнение Аррениуса, соответствующее зависимости, представленной на рисунке 1.5. Физический смысл A : при постоянном объеме уравнение изохоры $\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ выражает температурный коэффициент константы равновесия через тепловой эффект реакции. Подставим вместо K_C отношение констант скоростей прямой и обратной реакций k_1/k_2

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \quad (1.59)$$

$$\Delta U = E_1^* - E_2^*, \quad (1.60)$$

где E_1^* и E_2^* – энергетические величины, относящиеся к прямой и обратной реакциям.

Разложим уравнение (1.59) на два уравнения, относящиеся к прямой и обратной реакциям и содержащие одинаковый член C :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1^*}{RT^2} + C \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2^*}{RT^2} + C. \quad (1.61)$$

При указанной выше линейной зависимости $\ln k$ от $1/T$ Аррениус считал ΔU постоянной и, основываясь на линейной зависимости, принял, что E_1^* и E_2^* не зависят от температуры и $C = 0$.

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = A \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k}{dT} = -\frac{A}{T^2},$$

откуда

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = -\frac{E_1^*}{RT^2} \quad \text{и} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = -\frac{E_2^*}{RT^2}. \quad (1.62)$$

Интегрируем при постоянной E^* :

$$\ln k_1 = -\frac{E_1^*}{RT} + B_1, \quad \ln k_2 = -\frac{E_2^*}{RT} + B_2.$$

B_1 и B_2 – постоянные интегрирования. E_1^* и E_2^* получили название *энергии активации*. Они связаны с константой A простым соотношением $E^* = -AR$. Физический смысл энергии активации состоит в том, что *эффективные столкновения молекул наблюдаются, если их энергия соизмерима с энергией активации*. Рисунок 1.6 поясняет эти представления.

Уровень K определяет то наименьшее значение энергии, необходимое молекулам, чтобы столкновение их завершилось взаимодействием.

Энергия активации – это то избыточное количество энергии (по сравнению со средней), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к данному химическому взаимодействию.

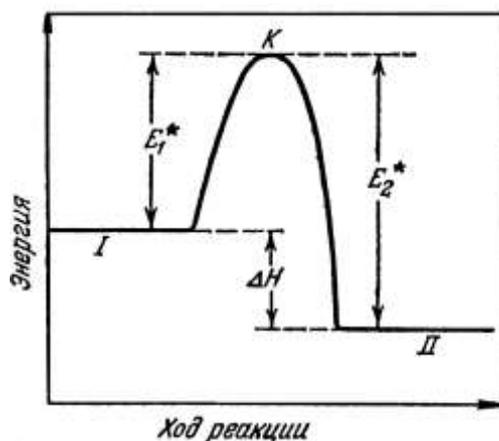


Рис. 1.6. Изменение энергии реагирующей системы

На рисунке 1.7 показано распределение молекул по их кинетической энергии. Здесь $\frac{1}{N} \cdot \frac{dN}{d\varepsilon}$ выражает относительное число молекул, обладающих кинетической энергией в пределах от $\varepsilon - d\varepsilon$ до $\varepsilon + d\varepsilon$.

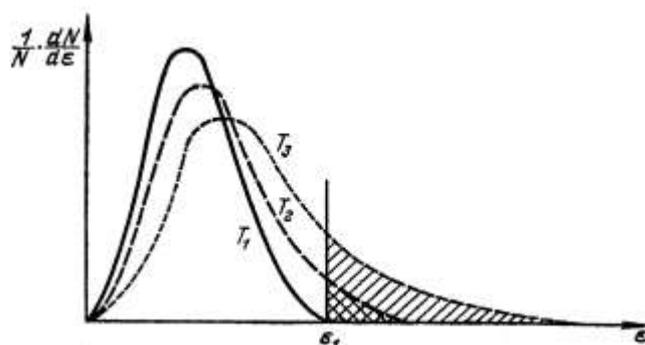


Рис. 1.7. Распределение молекул по кинетической энергии ($T_1 < T_2 < T_3$)

Метод переходного состояния (активированного комплекса)

По этому методу химическая реакция протекает через образование молекулами активированного комплекса, например,



где A и B – исходные вещества; $[A \cdot B]^*$ – активированный комплекс; C и D – продукты реакции.

Можно показать, что для любой реакции константа скорости связана с изохорным потенциалом активации ΔF^* соотношением

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} e^{-\Delta F^* / RT}, \quad (1.64)$$

где k – константа скорости реакции; ΔF^* – изохорный потенциал активации (разность между изохорным потенциалом активного комплекса и исходных веществ); h – постоянная Планка, равная $6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Так как активированный комплекс находится в статическом равновесии с исходными веществами, то

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (1.65)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии при активации; ΔS – изменение энтропии при активации. ΔU соответствует энергии активации E , и уравнение (1.64) можно записать:

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{\Delta S^* / R} \cdot e^{-E^* / RT}. \quad (1.66)$$

Сравнив уравнения, получим

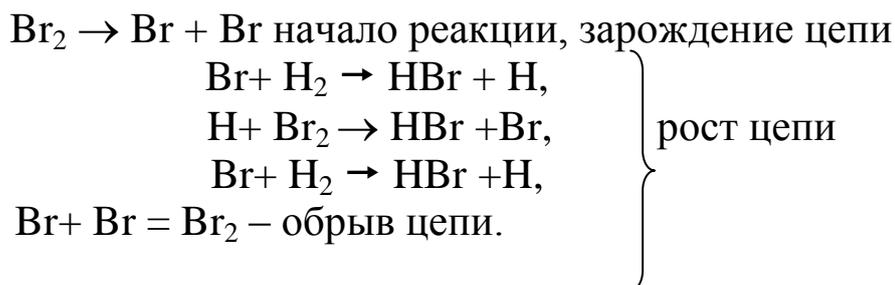
$$PZ = \frac{RT}{N_A h} e^{\Delta S^* / R}, \quad (1.67)$$

где P – *фактор вероятности* теории активных соударений, *зависит от энтропии* активации, т. е. от изменения энтропии ΔS при образовании активированного комплекса в процессе $A + B \rightarrow [A \cdot B]^*$. При увеличении ΔS возрастает фактор вероятности P и скорость реакции увеличивается.

Цепные реакции

Для цепных реакций характерно: активирование каким-либо образом одной частицы приводит к вступлению в реакцию других час-

тиц. В реакциях подобного рода существенна роль свободных радикалов, например:



В некоторых реакциях вместо одного образуется два или больше радикалов. В таких случаях скорость реакции может быстро нарастать и процесс заканчивается взрывом. Подобные реакции называют *реакциями с разветвляющимися цепями*.

Катализ

Катализ – это явление изменения скорости реакции или возбуждения ее под действием веществ, называемых катализаторами, которые, участвуя в процессе, сами к концу реакции остаются неизменными. Катализаторы могут быть положительного и отрицательного (ингибиторы) действия.

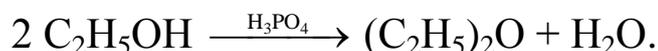
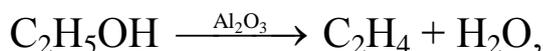
Катализатор может образовывать с одним из исходных веществ промежуточное соединение, через которое конечный продукт получается легче – с меньшей энергией активации. Например, реакция $A + B = AB$ идет по стадиям $A + K = AK$; $AK + B = AB + K$.

Катализаторы могут возбуждать реакцию или изменять скорость, но не предел ее протекания, т. е. они не изменяют состояния равновесия, а лишь облегчают или затрудняют достижение его.

Гомогенный катализ. Окисление SO_2 до SO_3 в присутствии диоксида азота, который при этом восстанавливается до NO , затем снова окисляется до NO_2 . Каталитическое действие кислот – инверсия сахара, омыление сложных эфиров, гидролитическое разложение амидов – ускоряется действием водородных ионов. Ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_4^{2-} , MoO_4^{2-} катализируют разложение H_2O_2 .

Гетерогенный катализ. Катализатор составляет самостоятельную фазу. Реакция протекает на самой поверхности. При этом играют роль величина и свойства поверхности, химический состав поверхностного слоя, структура и состояние поверхности. Каталитическая активность связана с адсорбцией веществ на поверхности, на активных центрах.

Специфичность действия катализатора заключается в том, что во многих случаях катализаторы избирательно увеличивают скорость одной из реакций, не влияя на скорость других. Например, дегидратация этилового спирта в зависимости от вида катализатора и условий проведения может приводить к образованию различных продуктов:



Катализатор наносят на носитель (пемза, асбест). В катализатор можно вводить добавки, не обладающие каталитической активностью, но способные повысить активность катализатора, так называемые *промоторы*. Они оказывают влияние на структуру поверхности. Железный катализатор реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ промотируется введением Cr и Th.

Активность катализатора может снижаться при отравлении. Платина в контактном методе производства серной кислоты чувствительна к мышьяковым соединениям. Отравляющее действие ядов объясняют их хорошей адсорбцией на активных участках поверхности катализатора.

Учение о гетерогенном катализе. Теория поверхностных соединений рассматривает процесс как совокупность чередующихся стадий образования этих соединений и их разрушения с выделением продуктов реакции. Катализатор обладает способностью образовывать поверхностные соединения с такими веществами, с которыми он может вступать в химическое взаимодействие с образованием обычных (неповерхностных) соединений (хотя бы в других условиях).

Мультиплетная теория Баландина. Мультиплеты – отдельные небольшие участки поверхности катализатора из нескольких атомов или ионов, расположенных закономерно в соответствии со строением кристаллической решетки кристаллизатора. Если расположение атомов в поверхностном слое катализатора находится в геометрическом соответствии с расположением атомов в молекулах реагирующих веществ, то проявляется каталитическая активность. При адсорбции молекулы атомы ее под воздействием атомов катализатора и за счет частичного связывания могут ослаблять связи между собой.

Вопросы для самопроверки

1. Что понимается под скоростью химической реакции? Какие факторы влияют на скорость реакции? Как изменяется скорость реакции во времени?
2. Какая реакция является реакцией первого порядка? Каким уравнением она описывается?
3. Что такое период полураспада?
4. Какие реакции называются реакциями второго порядка? Каким уравнением они описываются?
5. Каков физический смысл константы скорости? От каких факторов она зависит?
6. Как влияет температура на скорость реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
7. Почему при повышении температуры скорость реакций возрастает? Что такое энергия активации? Как и для чего ее определяют?
8. В чем сущность теории Аррениуса, описывающей влияние температуры на скорость реакций?
9. Что такое катализ? Катализатор? Почему катализаторы не влияют на смещение равновесия? Приведите примеры гомогенного и гетерогенного катализа.
10. Как различные теории объясняют каталитическое действие? В чем особенности гетерогенного катализа?
11. Опишите основные особенности ферментативного катализа. Приведите примеры процессов, протекающих под действием ферментов. Сравните активность ферментов как катализаторов с активностью искусственно полученных каталитических систем.
12. Какие вещества называются ингибиторами, промоторами? Где они применяются?
13. Приведите примеры веществ, являющихся ингибиторами нитрификации, ингибиторами окислительно-восстановительных процессов, протекающих при хранении продуктов.

1.3. Фотохимические реакции

Теоретическая часть

Фотохимическими называются реакции, протекающие под действием света. Фотохимическими можно назвать все реакции, в которых энергия, необходимая для их протекания или возбуждения, подводится в реакционную систему в форме электромагнитных колеба-

ний – видимого света, ультрафиолетовых лучей или, реже, инфракрасных лучей.

К фотохимическим реакциям относятся и реакции фотосинтеза углеводов, осуществляемые растениями под действием солнечного света, и реакции, лежащие в основе фотографического процесса, и явления люминесценции, и выцветание красок и др.

Ф.Х. Гротгус в 1817 г. установил, что химически активен лишь тот свет, который поглощается реакционной средой.

К.А. Тимирязевым было показано (1875 г.), что количество продукта, полученного при данной фотохимической реакции, пропорционально количеству поглощенной световой энергии.

Фотохимическое действие света заключается в том, что атомы или молекулы реагирующего вещества, поглощая световые кванты, возбуждаются, т. е. увеличивается их внутренняя энергия, и в частности та ее форма, которая влияет на течение данной реакции (в некоторых случаях, вызывая диссоциацию молекул).

Фотохимические реакции можно разделить на две группы:

1. Реакции, в которых и без воздействия света термодинамически способны протекать в данных условиях самопроизвольно, например реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. В таких случаях свет играет роль только возбудителя реакции, способствующего только преодолению (снижению) высокой энергии активации ее. Такие реакции называют *фотокаталитическими*.

2. Реакции, которые в данных условиях термодинамически не способны протекать самопроизвольно и для их осуществления необходима затрата работы извне. Эта работа затрачивается в виде электромагнитных колебаний. Для таких реакций количества прореагировавших веществ оказываются прямо пропорциональными поглощенной энергии в соответствии с законом фотохимической эквивалентности, который был выведен в 1912 г. термодинамическим путем Эйнштейном. По этому закону каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант радиации, вызывающей реакцию. Следовательно, количество энергии E , поглощаемое одним молекулой, можно выразить уравнением

$$E = N_A h\nu = N_A hc/\lambda,$$

где N_A – число Авогадро; ν – частота колебаний, с^{-1} ; λ – длина волны, см; c – скорость света, $\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$.

Таким образом, количество энергии, поглощаемой молекулой, зависит от длины волны электромагнитных колебаний, будучи обратно пропорционально ее. Большей энергией и большой химической активностью обладают колебания с меньшей длиной волны. В видимом свете наиболее активными являются фиолетовые лучи ($\lambda \approx 4000$ ангстрем). Наименее же активна красная часть спектра ($\lambda \approx 7000$ ангстрем).

Важнейшими фотохимическими реакциями являются реакции фотосинтеза в растениях. К.А. Тимирязев, в результате тщательного изучения этого явления, установил, что синтез углеводов из углекислого газа и воды осуществляется растениями за счет энергии солнечного света, поглощаемого ими.

Значение фотохимических реакций не исчерпывается рассмотренными видами. Ряд фотохимических реакций используется в химической промышленности. Важной проблемой является возможность технического применения фотохимических реакций в энергетической промышленности с целью использования энергии солнечных лучей.

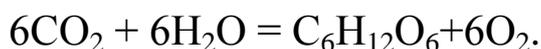
Вопросы для самопроверки

1. Какие реакции называются фотохимическими? Какими количественными закономерностями описываются эти процессы?
2. В чем сущность фотосинтеза? Какова роль хлорофилла в этом процессе? Из каких стадий состоит фотохимический процесс?
3. Что такое квантовый выход?
4. В чем сущность закона Гротгуса? Как количество прореагировавшего при фотосинтезе вещества зависит от мощности света и от времени облучения растения?
5. В чем сущность закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна?

Решение типовой задачи

На основании анализа установлено, что сахарная свекла на 1 га в день дает привес биомассы 80 кг. Считая, что в этом количестве 30 % углерода, рассчитайте, сколько литров CO_2 усвоено растением и сколько кислорода при этом выделено?

Решение. Задача решается в предположении, что весь углерод поступает в растение при фотосинтезе:



Рассчитаем, сколько углерода поглотилось: $\frac{80 \cdot 30}{100} = 24$ кг.

Так как 1 кмоль составляет 12 кг С, то 2 кмольа – 24 кг. Из уравнения фотосинтеза следует, что 6 кмоль углекислого газа CO_2 содержит 6 кмоль углерода и при его ассимиляции выделяется 6 кмоль O_2 . Если имеется 2 кмольа С, значит столько же кмольей CO_2 и O_2 . Из закона Авогадро следует, что 1 кмоль газа занимает объем $22,4 \text{ м}^3$. Таким образом, было поглощено $22,4 \cdot 2 = 44,8 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ и выделилось $44,8 \text{ м}^3 \text{ O}_2$,

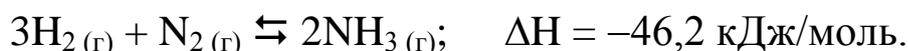
1.4. Химическое равновесие

Теоретическая часть

Обратимые и необратимые реакции

Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями уравнения ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака:



В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами (изменением температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми.

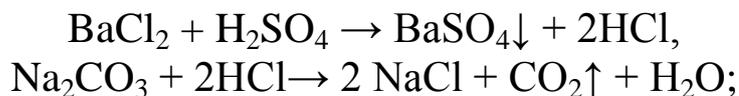
Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



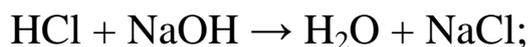
Необратимых реакций не так много. Большинство реакций являются обратимыми.

Необратимыми называют такие реакции, при протекании которых:

1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции – выпадают в виде осадков или выделяются в виде газа, например:



2) образуется малодиссоциирующее соединение, например, вода:



3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например, горение магния:



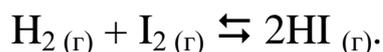
4) образованием комплексного соединения.

В уравнениях необратимых реакций между правой и левой частями ставится знак равенства или одна стрелка.

Химическое равновесие

Под химическим равновесием понимается такое состояние обратимой реакции, когда скорости прямой и обратной реакции равны.

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия, например:



В состоянии равновесия прямая и обратная реакции не прекращаются. Поэтому такое равновесие называется *подвижным*, или *динамическим*.

Используя закон действия масс, напишем выражение для скоростей прямой и обратной реакций:

$$\overline{V} = \overline{k}[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad \overline{V} = \overline{k} [\text{HI}]^2,$$

если в состоянии равновесия $\vec{V} = \overleftarrow{V}$,

то $\vec{k} = [H_2] \cdot [J_2] = \overleftarrow{k} [HJ]^2$,

или $\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$, $K_p = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}$.

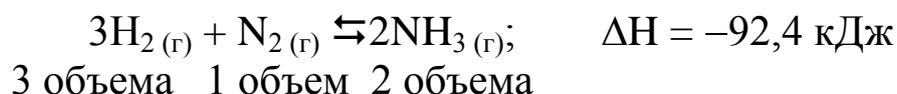
Отношение $\vec{K}/\overleftarrow{K}$ называется константой химического равновесия (обозначается K_p), которая постоянна при данной температуре, зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации.

Химическое равновесие наступает при постоянстве внешних условий (давлении, концентрации, температуре). Изменение этих условий нарушает равновесие и вызывает увеличение скорости прямой или обратной реакции. Через некоторое время снова наступает равновесие. *Переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется смещением (или сдвигом) химического равновесия.*

Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (в случаях газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа подвижного равновесия, или *принципа Ле Шателье*: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то равновесие сместится в том направлении, где оказанное воздействие уменьшится.*

Поясним это на примере следующей реакции:



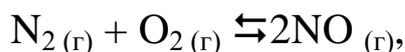
а) *влияние концентрации на смещение равновесия.* Если внешнее воздействие выражается в увеличении концентрации азота или водорода (исходных веществ), равновесие смещается к аммиаку, т. е. в

сторону прямой реакции, протекающей с получением продуктов реакции. Соответственно увеличение концентрации аммиака смещает равновесие в сторону исходных веществ;

б) *влияние температуры на смещение равновесия.* При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, протекающей с поглощением тепла, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции, идущей с выделением тепла. В данном случае повышение температуры смещает равновесие в сторону обратной реакции, так как эта реакция идет с выделением тепла ($\Delta H < 0$);

в) *влияние давления на смещение равновесия.* Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержится четыре моля газов, а в правой – один. Если понижать давление, то равновесие сместится в сторону возрастания числа молей газа (4 объема), т. е. в обратном направлении. Если увеличить давление, то равновесие сместится в сторону меньшего объема (2 моля вещества), т. е. в прямом направлении.

Если же в уравнении обратимой реакции число молей газов в левой части равно числу молей в правой части, например,



то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте вывод выражения для константы химического равновесия на основе закона действия масс. В качестве примера используйте гомогенный $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$ и гетерогенный процессы $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$.

2. Каков физический смысл константы равновесия? Какие факторы влияют на величину константы равновесия?

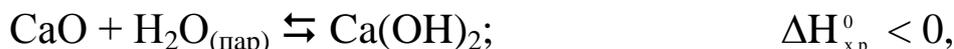
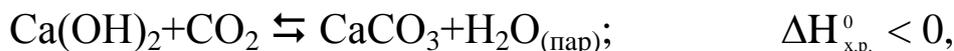
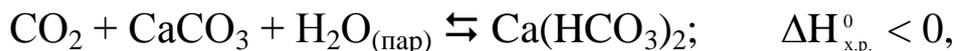
3. Что такое обратимый и необратимый процесс с термодинамической и кинетической точек зрения.

4. Что такое смещение равновесия?

5. Какие факторы влияют, а какие не влияют на положение равновесия?

6. Сформулируйте принцип Ле Шателье.

7. Укажите, как смещается равновесие при увеличении (уменьшении) давления, температуры, концентрации исходных веществ для реакций:



8. Как нужно изменить условия (давление, температуру, концентрацию веществ), чтобы увеличить выход аммиака в реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 > 0$?

9. Как связана константа равновесия процесса с изменением изобарно-изотермического потенциала реакции?

10. Какие термодинамические данные необходимы для расчета константы равновесия?

11. Влияет ли катализатор на положение равновесия? Зависит ли численное значение константы равновесия от катализатора?

Решение типовых задач

1. Вычислить равновесные концентрации водорода и йода при температуре 600 К в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, если их начальные концентрации составляют 0,03 моль/л, а равновесная концентрация йодистого водорода равна 0,04 моль/л. Найти константу равновесия и величину энергии Гиббса реакции при этой температуре.

Решение. На образование двух молей HI в соответствии с уравнением реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ идет один моль H_2 и один моль I_2 , поэтому для образования 0,04 моля HI требуется 0,02 моля H_2 и 0,02 моля I_2 , отсюда их равновесные концентрации составляют $0,03 - 0,02 = 0,01$ моля.

Для расчета константы равновесия после написания выражения в общем виде подставим в это выражение численные данные:

$$\hat{E} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,04^2}{0,01 \cdot 0,01} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \cdot 10^{-2}} = \frac{16 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 16.$$

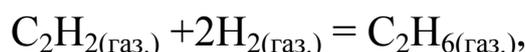
Далее рассчитываем изменение энергии Гиббса этого процесса, используя связь величины ΔG и K .

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K = -2,303 \cdot RT \cdot \lg K$$

$$\Delta G = -2,303 \cdot 8,313 \cdot 600 \cdot \lg 16 = -2,303 \cdot 8,313 \cdot 600 \cdot 1,204 = -13830 \text{ Дж} = -13,830 \text{ кДж}.$$

Итак, равновесные концентрации водорода и йода равны 0,01 моль/л, константа равновесия равна 16, величина Энергии Гиббса равна $-13,830$ кДж.

2. Найти константу равновесия при температуре 25°C реакции:



если $\Delta H^\circ = -324,2$ кДж и $\Delta S^\circ = -10,22$ Дж/К.

Решение. Связь между константой равновесия в стандартных условиях и стандартной энергией Гиббса реакции выражается уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

$$\Delta G^\circ = -2,3 \cdot 8,3 \cdot 293 \cdot \lg K. \quad (1)$$

Стандартный изобарный потенциал связан со стандартными значениями энтальпии и энтропии реакции соотношением:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (2)$$

Найдем величину энергии Гиббса по уравнению (2) из данных задачи, переведя ΔH° в джоули.

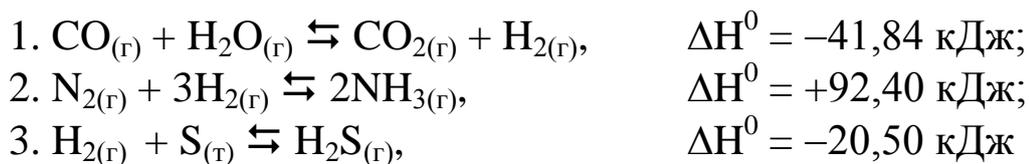
$$\Delta G^\circ = -324200 - 298 \cdot (-10,22) = -327245 \text{ Дж}.$$

Теперь, пользуясь найденным значением и уравнением (1), рассчитаем $\lg K$ в кДж/моль:

$$\lg K = \frac{\Delta G^\circ}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = \frac{-327,245}{5688,8} = +0,0575.$$

Используя таблицу антилогарифмов, находим значение $K = 1,139$.

3. В каком направлении сместится равновесие в реакциях:



при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода?

Решение. Химическое равновесие в системе устанавливается при постоянстве внешних параметров (P, C, T и др.) Если эти параметры меняются, то система выходит из состояния равновесия и начинает преобладать прямая или обратная реакции. Влияние различных факторов на смещение равновесия отражено в принципе Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится». Используем этот принцип для решения задачи.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. реакции, идущей с поглощением тепла. Первая и третья реакции – экзотермические ($\Delta H^0 < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, а во второй реакции ($\Delta H^0 > 0$) – в сторону прямой реакции.

При понижении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, то есть в сторону большего давления. В первой и третьей реакциях в левой и правой частях уравнения одинаковое число молей газов (2–2 и 1–1 соответственно). Поэтому изменение давления не вызовет смещения равновесия в системе. Во второй реакции в левой части 4 моля газов, в правой – 2 моля, поэтому при понижении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции.

При увеличении концентрации компонентов реакции равновесие смещается в сторону их расхода. В первой реакции водород находится в продуктах, и увеличение его концентрации усилит обратную реакцию, в ходе которой он расходуется. Во второй и третьей реакциях водород входит в число исходных веществ, поэтому увеличение его концентрации смещает равновесие в сторону прямой реакции, идущей с расходом водорода.

1.5. Растворы неэлектролитов

Теоретическая часть

Растворы – гомогенные (однородные) системы переменного состава, состоящие из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация, т. е. содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора (растворителя).

В химической практике используются различные способы количественного выражения состава растворов.

Способы выражения концентрации растворов

1. *Массовая доля вещества* $\omega_{\text{в-ва}}$ показывает, какая масса растворенного вещества содержится в 100 г раствора:

$$\omega_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% , \quad (1.68)$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества; $m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора. Массовая доля – величина безразмерная. Ее можно выражать в процентах или долях единицы.

Например, если в 200 г раствора содержится 4 г сульфата калия, то массовая доля этого вещества равна

$$\omega(\text{K}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{K}_2\text{SO}_4)}{m(\text{р-ра})} = \frac{4}{200} = 0,02.$$

Или, например, если в 1000 г раствора содержится 12 г хлорида натрия, то массовая доля (%) этого вещества равна

$$\omega(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{р-ра})} \cdot 100\%; \quad \omega(\text{NaCl}) = \frac{12}{1000} \cdot 100\% = 1,2\%.$$

В очень разбавленных растворах массовую долю растворенного вещества выражают в тысячных долях, которые называют промилле и обозначают ‰.

2. *Молярная концентрация* или молярность ($C_{\text{м}}$ или M), определяется количеством моль вещества, содержащегося в 1 л раствора:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000, \text{ моль/л,} \quad (1.69)$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; V – объем раствора, мл; 1000 – коэффициент перевода миллилитров в литры. Вместо обозначения моль/л допускается обозначение – М (после числа). Например, раствор с молярной концентрацией сульфата калия $C_M \text{ K}_2\text{SO}_4 = 1$ моль/л может быть обозначен как 1М K_2SO_4 (одномолярный раствор сульфата калия в воде). Аналогично записи 0,1М, 0,01М и 0,001М означают соответственно деци-, санти- и миллимолярный растворы.

3. *Моляльная концентрация* (C_m) определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя:

$$C_m = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \text{ моль/кг,} \quad (1.70)$$

где $m_{\text{(в-ва)}}$ – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль; $m_{\text{(р-ля)}}$ – масса растворителя, г.

3. *Эквивалентная концентрация*, или нормальная ($C_{\text{ЭКВ}}$, или н.), определяется количеством мольных масс эквивалента вещества ($M_{\text{ЭКВ}}$) (моль эквивалентов), содержащегося в 1 л раствора: где m – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, мл.

Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na_2CO_3 , равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V} = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/мл.}$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое раствор? Какие существуют способы выражения концентрации растворов? Привести примеры.
2. В каких единицах измеряется массовая доля вещества?
3. Чем отличается молярная концентрация раствора от моляльной? Что у них общего?
4. Что такое титр раствора? Как его можно вычислить?

5. Что называется эквивалентной или нормальной концентрацией раствора?

6. Сколько граммов КОН и воды надо взять, чтобы приготовить 300 г 15-процентного раствора?

7. Какова эквивалентная концентрация раствора, если в 3,5 л его содержится 4,8 г NaOH?

8. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего в 2,5 л 250 г гидроксида натрия.

9. Вычислить массовую долю карбоната натрия, если известно, что 25 г Na_2CO_3 растворены в 250 мл воды (250 г).

10. Приготовить 250 мл 0,2 н. раствора NaOH из раствора гидроксида натрия, имеющего плотность 1,12 г/мл. Какие объемы воды и раствора NaOH необходимо взять для этого?

Свойства растворов неэлектролитов

Осмоз и осмотическое давление

Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например, сахарозы, а сверху на него осторожно налить слой более разбавленного раствора, то вначале сахароза и вода будут распределены в объеме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахарозы и воды вновь равномерно распределятся по всему объему жидкости. Это происходит потому, что молекулы сахарозы, беспорядочно двигаясь, проникают как из концентрированного раствора в разбавленный, так и в обратном направлении. При этом в течение любого промежутка времени из более концентрированного раствора в менее концентрированный переходит больше молекул сахарозы, чем из разбавленного раствора в концентрированный.

Точно так же молекулы воды движутся в различных направлениях, но при этом из разбавленного раствора, более богатого водой, в концентрированный раствор переходит больше молекул воды, чем за то же время переносится в обратном направлении. Таким образом возникает направленное перемещение сахарозы из концентрирован-

ного раствора в разбавленный, а воды – из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится при этом туда, где его концентрация меньше. Такой *самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется диффузией.*

В ходе диффузии некоторая первоначальная упорядоченность в распределении веществ (высокая концентрация вещества в одной части системы и низкая – в другой) сменяется полной беспорядочностью их распределения. При этом энтропия системы возрастает. Когда концентрация раствора во всем его объеме выравнивается, энтропия достигает максимума и диффузия прекращается.

Диффузию можно наблюдать, если налить в стеклянный цилиндр какой-либо окрашенный раствор, например, раствор KMnO_4 , а сверху него осторожно, чтобы не вызвать перемешивания, добавить воды. Вначале будет заметна резкая граница, но постепенно она будет размываться; через некоторое время растворенное вещество равномерно распределится по всему объему раствора и вся жидкость примет один и тот же цвет.

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется *встречной, или двусторонней диффузией.*

Иная картина наблюдается, если два раствора разделить пористой *полупроницаемой перегородкой (мембраной)*, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество – не может. Такие перегородки существуют в природе, а также могут быть получены искусственно. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны, переходящий сверху в узкую трубку, налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды, которые в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану называется *осмосом.*

Осмоз – явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор с более высокой концентрацией вещества.

Таким образом, в результате осмоса – односторонней диффузии молекул воды в раствор, концентрация сахарозы в нем уменьшается, а объем раствора постепенно увеличивается и уровень жидкости в вертикальной трубке повышается. Создается избыточное давление

водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор.

Осмоз прекратится, когда наступит равновесие между растворителем и раствором, при этом гидростатическое давление станет равным *осмотическому давлению*, которое служит количественной характеристикой осмоса. *Осмотическим называется давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, то есть задержать молекулы растворителя от их проникновения в раствор через полупроницаемую мембрану.* Осмотического давления в растворе не существует, оно появляется только тогда, когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой перегородкой.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. Растворы с одинаковым значением осмотического давления называются *изотоническими*. Для разбавленных растворов неэлектролитов зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = C_B RT,$$

где π – осмотическое давление раствора, кПа; C_B – молярная концентрация раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – температура раствора, К.

Давление пара над раствором. Первый закон Рауля

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным*. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре.* Разность между этими величинами принято называть *понижением давления пара над раствором* (или понижением давления пара раствора). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется *относительным понижением давления пара над раствором*.

Обозначим давление насыщенного пара над чистым растворителем через P_0 , а над раствором – через P . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять отношение:

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0}.$$

При изучении растворов нелетучих жидкостей и веществ в твердом состоянии был установлен закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией (первый закон Ф.М. Рауля, 1887 г.):

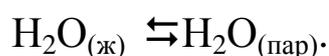
Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Математическим выражением закона Рауля является уравнение:

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0} = X_B,$$

где X_B – молярная доля растворенного вещества.

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье. Представим себе равновесие между жидкостью, например, водой и ее паром. Это равновесие, которому отвечает определенное давление насыщенного пара, можно выразить уравнением



Если теперь растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, – конденсация пара. Новое равновесие установится при более низком давлении насыщенного пара.

Замерзание и кипение растворов. Второй закон Рауля

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления, температура сублимации и т. п.).

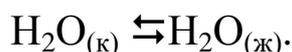
Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворов, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это в свою очередь приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора (t_k) и чистого растворителя ($t_{ок}$) называют *повышением температуры кипения раствора* (Δt_k). Разность между температурами замерзания чистого растворителя ($t_{ОЗ}$) и раствора (t_3) называют *понижением температуры замерзания раствора* (Δt_3).

$$\Delta t_k = t_k - t_{ок}; \quad \Delta t_3 = t_{ОЗ} - t_3.$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода при атмосферном давлении 101,3 кПа кипит при 100°C, потому что при этой температуре давление водяного пара как раз равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100°C. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов соответствуют принципу Ле Шателье. Рассмотрим процесс замерзания раствора. Пусть имеется равновесие между жидкостью и твердой фазой, например, равновесие вода–лед при 0°C. Его можно выразить уравнением



Если растворить в воде некоторое количество какого-либо вещества, то концентрация молекул воды в жидкости понизится и пойдет процесс, увеличивающий ее, – плавление льда. Для установления нового равновесия необходимо понизить температуру.

Согласно *второму закону Рауля*: для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения ΔT_K и понижение температуры замерзания ΔT_3 пропорциональны концентрации раствора:

$$\Delta T_K = \mathcal{E} \cdot C_m(B); \quad \Delta T_3 = K \cdot C_m(B).$$

Здесь $C_m(B)$ – моляльная концентрация вещества В; \mathcal{E} и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая постоянная равна $K = 1,86$; эбуллиоскопическая постоянная равна $\mathcal{E} = 0,52$. На измерениях температур кипения и замерзания растворов основаны эбуллиоскопический и криоскопический методы определения молекулярных масс веществ.

$$C_{\text{экв}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{M_{\text{экв}} \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

где $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента, определяется по формуле $M_{\text{экв}} = f_{\text{экв}} \cdot M$, где $f_{\text{экв}}$ – фактор эквивалентности; M – молярная масса вещества.

Тогда эквивалентную или нормальную концентрацию раствора можно вычислить по уравнению

$$C_{\text{экв}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot 1000}{f_{\text{экв}} \cdot M \cdot V}, \text{ моль/л,}$$

где $m_{\text{в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, мл.

Для обозначения размерности эквивалентной концентрации вместо моль/л допускается использовать сокращение – н. (после числа). Например, раствор с эквивалентной концентрацией серной кислоты $C_{\text{экв}} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1$ моль/л может быть обозначен как 1н. H_2SO_4 (однонормальный раствор серной кислоты).

5. *Титр раствора (Т) определяется числом граммов растворенного вещества в одном миллилитре раствора:*

$$T = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V}, \text{ г/мл.}$$

Вопросы для самопроверки

1. Что такое раствор? В чем отличие растворов от химических соединений?

2. Рассчитайте массовую долю, молярную и моляльную концентрации раствора, полученного при смешивании 1 г NaCl и 400 г H₂O (плотность раствора примите равной 1).

3. Укажите возможные виды взаимодействия между компонентами в растворе.

4. В чем сущность физической теории растворов? В чем ее отличие от сольватной теории?

5. Что называется осмосом? Каков его механизм? Каково его биологическое значение?

6. В чем выражается аналогия между осмотическим давлением и давлением газов?

7. Зависит ли осмотическое давление от природы растворенного вещества?

8. Приведите примеры природных осмотических явлений.

9. Какие растворы называются изотоничными, гипертоническими, гипотоническими? Рассчитайте массовую долю раствора глюкозы, изотоничного с кровью (осмотическое давление крови равно 7,3 атм., плотность раствора примите равной 1).

10. Используя кривые зависимости (давление водяных паров – температура для воды, водных растворов и льда), поясните, почему растворы замерзают при более высокой температуре, чем вода?

11. На основе представлений об осмотическом давлении поясните, почему растения не могут существовать на засоленных почвах.

12. Какой из трех приведенных растворов замерзает при более низкой температуре: содержащий в 1 л воды 18 г глюкозы, 18 г формальдегида или 18 г поваренной соли? Дайте ответ, не вычисляя значений температур замерзания.

13. Что такое криоскопия? Эбуллиоскопия? Рассчитайте молекулярную массу моносахарида, если при растворении 1,8 г его в 1 л воды температура замерзания полученного раствора понизилась на 0,186 °С.

Решение типовых задач

1. Вычислить осмотическое давление раствора глицерина, содержащего 0,46 г глицерина в 100 мл раствора при 20 °С.

Решение. По закону Вант-Гоффа

$$P_{\text{осм.}} = CRT,$$

где C – концентрация вещества в молях на литр раствора (молярная); T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная; $R = 8,314$ Дж/моль К; $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление раствора.

Молярная концентрация C определяется из соотношения:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{g}{MV},$$

где n – число молей растворенного вещества в данном объеме раствора; g – масса растворенного вещества в граммах; V – объем раствора в литрах; M – молекулярная масса растворенного вещества.

Тогда:

$$P_{\text{осм.}} = \frac{gRT}{MV}, \quad P_{\text{осм.}} = \frac{0,46 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 1000}{92 \cdot 100}.$$

$$P_{\text{осм.}} = 121,7 \text{ Па} = 1,2 \text{ атм.}$$

2. Раствор, содержащий 0,48 г глицерина на 25 г воды, замерзает при температуре $-0,387^\circ\text{C}$. Вычислить молекулярную массу глицерина и осмотическое давление раствора при 0 °С.

Решение.

А. Определение молекулярной массы глицерина:

$$\Delta t = K \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая константа, равная для водных растворов $1,86$ °С; C_m – моляльная концентрация (число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя).

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

где m – масса растворенного вещества в граммах; m_1 – масса растворителя в граммах; M – молекулярная масса вещества.

$$\Delta t = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \quad M = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

$$\Delta t = 0^{\circ} - (-0,387^{\circ}) = 0,387^{\circ},$$

$$M = \frac{1,86 \cdot 0,48 \cdot 1000}{25 \cdot 0,387}, \quad M = 92.$$

Б. Определение осмотического давления.

Осмотическое давление раствора вычисляется с помощью уравнений:

$$P_{\text{осм.}} = CRT \quad \text{и} \quad \Delta t = K \cdot C_m, \quad C_m = \frac{\Delta t}{K},$$

$$P_{\text{осм.}} = \frac{\Delta t}{K} RT, \quad P_{\text{осм.}} = \frac{0,387 \cdot 0,082 \cdot 273}{1,86}, \quad P_{\text{осм.}} = 4,67 \text{ атм.}$$

1.6. Растворы электролитов

Теоретическая часть

Теория электролитической диссоциации

С. Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями свойств растворов этих веществ от законов Вант-Гоффа и Рауля. Он показал, что по электрической проводимости раствора можно рассчитать его осмотическое давление.

На основе этого С. Аррениус сформулировал теорию, получившую название *теории электролитической диссоциации*. Согласно этой теории, *при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы*. Положительно заряженные ионы называются *катионами*, а отрицательно заряженные ионы называются *анионами*. Как и молекулы растворителя, ионы в растворах находятся в состоянии неупорядоченного теплового движения.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. Например, диссоциация HCl выразится уравнением



Однако теория С. Аррениуса не учитывала всей сложности явлений в растворах. В частности, она рассматривала ионы как свободные, независимые от молекул растворителя частицы. Теории С. Аррениуса противостояла химическая, или гидратная, теория растворов Д.И. Менделеева, в основе которой лежало представление о взаимодействии растворенного вещества с растворителем. Кажущееся противоречие обеих теорий было устранено предположением о гидратации ионов (И.А. Каблуков). Развитие этой идеи привело в дальнейшем к объединению теорий С. Аррениуса и Д.И. Менделеева.

Распадаться на ионы могут только те молекулы, химическая связь в которых имеет достаточно высокую степень ионности. Полярность связи способствует проявлению большой электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя и электролита.

Чтобы ионы, входящие в состав молекулы электролита, меньше притягивались друг к другу, растворитель должен обладать высоким значением относительной диэлектрической проницаемости (ϵ). Поэтому распаду электролита на ионы способствуют растворители с высоким значением ϵ . Такие растворители называются *ионизирующими*. К ним относится вода ($\epsilon = 80,1$), уксусная кислота ($\epsilon = 57$), этиловый спирт ($\epsilon = 25$). Ионизирующими растворителями являются жидкости, молекулы которых высокополярны. К таким растворителям, например, также относятся жидкий аммиак и жидкий фтороводород. Растворители с низким значением ϵ называются *неионизирующими*: этиловый эфир ($\epsilon = 4,3$), бензол ($\epsilon = 2,3$) и др.

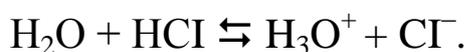
Вещества могут распадаться на ионы и при их расплавлении, когда энергии теплового движения оказывается достаточно для разрыва полярных связей. Следовательно, *электролитическая диссоциация – это процесс распада молекул веществ на ионы под действием полярных молекул растворителя, а также при их расплавлении.*

Процесс диссоциации в зависимости от структуры растворяющихся веществ протекает по-разному. Наиболее типичны два случая. Один из них – это диссоциация растворяющихся солей, т. е. кристал-

лов с ионной структурой, второй – диссоциация при растворении кислот, т. е. веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам – положительными. Но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов K^+ и Cl^- от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул. Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), поляризуют ее. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением окружающих ее молекул воды, приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы *гидратируются*. При этом ион водорода H^+ (т. е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония H_3O^+ . Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением



В результате этого молекула HCl расщепляется таким образом, что общая электронная пара смещается к атому хлора, который превращается в ион Cl^- , а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония H_3O^+ .

Ион водорода благодаря своим очень маленьким размерам обладает электростатическим полем очень высокой напряженности. Он не имеет электронной оболочки и поэтому не испытывает отталкивания от электронных оболочек других атомов. Поэтому в водных растворах соединений ион водорода существует исключительно в виде объединений (комплексов) с молекулами воды. Самый прочный комплекс (H_3O^+) образуется при соединении его с одной молекулой воды,

который также окружается гидратной оболочкой из других молекул воды.

Подобного же рода процессы происходят и при растворении в воде других кислот, например, азотной:



Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют *гидраты* ионов. Иначе говоря, в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае для любого растворителя эти соединения называются *сольватами* ионов. В уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов, тем более что число молекул растворителя, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий. Однако, поскольку всегда образуется моногидрат иона водорода – ион гидроксония H_3O^+ , рекомендуется все же указывать его формулу, а не изолированного иона водорода. Тем более, что с образованием и разрушением иона гидроксония связана исключительно высокая подвижность иона водорода в водных средах, а значит, и его влияние на разнообразные химические реакции.

Вещества, молекулы которых в растворе или расплаве распадаются на ионы и проводят электрический ток, называются электролитами. Вещества, молекулы которых не распадаются на ионы, не диссоциируют в растворах, называются неэлектролитами (бензол, сахар и др.).

Все электролиты условно делятся на сильные и слабые. Количественной характеристикой электролитов является *степень диссоциации* α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n'), к общему числу растворенных молекул (n): $\alpha = n'/n$, α выражается в долях единицы или в процентах.

Сильные электролиты полностью распадаются на ионы ($\alpha \approx 1$ или $\approx 100\%$). К ним относятся:

кислоты – H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_4 , H_2CrO_4 ;

гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов – LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$;

соли – почти все растворимые в воде.

Слабые электролиты не полностью распадаются на ионы ($\alpha < 1$). К ним относятся кислоты, например, H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2S , HCN , H_3PO_4 , HNO_2 , органические кислоты; гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а также NH_4OH и дистиллированная H_2O и некоторые соли.

Процесс диссоциации является обратимым, поэтому при написании уравнений реакции диссоциации применяются стрелки (\rightleftharpoons).

Диссоциация протекает по ступеням, каждая из которых имеет собственное значение константы диссоциации ($K_{\text{Д}}$), которая равна отношению произведения концентраций ионов к концентрации исходных молекул или сложного иона. Например:

Первая ступень диссоциации:



Вторая ступень диссоциации:



Третья ступень диссоциации:



Как правило, молекулы диссоциируют в основном по первой ступени, а по второй и третьей ступеням очень незначительно. Данные по константам диссоциации сведены в справочные таблицы и находят широкое применение.

С уменьшением концентрации электролита степень его электролитической диссоциации возрастает, так как при разбавлении раствора уменьшается вероятность эффективного столкновения разноимённых ионов, что могло бы сместить равновесие в сторону образования исходных молекул электролита.

Повышение температуры ведет к увеличению кинетической энергии движения всех частиц в растворе и в молекуле электролита. Это приводит к более эффективному распаду молекул на ионы, в результате чего степень электролитической диссоциации увеличивается.

Добавление в раствор электролита одноимённого иона уменьшает степень диссоциации.

Теория кислот и оснований

Понятия «кислота» и «основание» сформировались в XVII веке. Однако содержание этих терминов неоднократно пересматривалось.

Существует несколько теорий кислот и оснований. Здесь будут рассмотрены только три теории, которые чаще всего используются для объяснения химических процессов.

1. Электролитическая теория.

На основании теории электролитической диссоциации, предложенной С. Аррениусом (1887 г.), существуют следующие определения кислот и оснований.

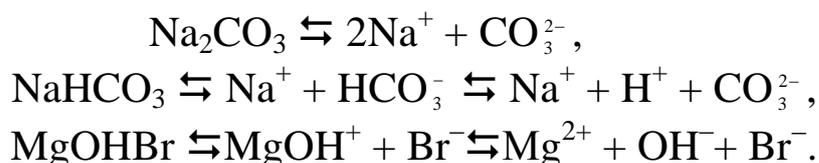
Кислоты – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах, в качестве катионов дают *только* катионы водорода и анионы кислотного остатка. Например,



Основания – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают *только* анионы гидроксила OH^- и катионы. Например:



Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- , например:



В соответствии с данным определением соли делятся на средние (Na_2CO_3 – карбонат натрия), кислые (NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия) и основные (MgOHBr – бромид гидроксомагния).

2. Протолитическая теория.

И. Бренстед и Т. Лоури практически одновременно предложили протолитическую теорию кислот и оснований, согласно которой *кислота* является донором катионов водорода:



Кислоты могут быть:

а) молекулярными, например, $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;

б) катионными, например, $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$;

в) анионными, например, $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Понятия кислоты в протолитической и электролитической теориях совпадают, однако понятие «основание» охватывает более широкий круг соединений: согласно протолитической теории основаниями могут быть вещества, которые не имеют анионов OH^- , например, NH_3 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. *Основание* – акцептор катионов водорода.

Основания делятся:

а) на молекулярные, например $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$;

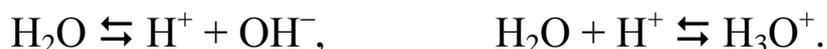
б) анионные, например $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$;

в) катионные, например $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$.

Амфотерные вещества (амфолиты) – это вещества, которые являются как донорами, так и акцепторами протонов. Они могут быть заряженными, например:



и нейтральными:



Кислоты и основания существуют только как сопряженные пары:

кислота \rightleftharpoons основание + протон.

Кислотно-основной процесс сопряженных кислот и оснований может быть выражен общей схемой:



где АН, ВН^+ – кислоты, В, А^- – основания.

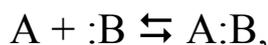
Протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует катион гидроксония H_3O^+ .

3. Электронная теория.

В 1926 г. Г. Льюис предложил электронную теорию кислот и оснований.

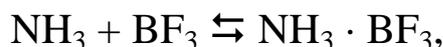
По его теории к кислотам относятся вещества, являющиеся акцепторами электронной пары, а к основаниям – донорами электронной пары.

Отличительным признаком этой теории является то, что кислота и основание взаимодействуют друг с другом с образованием связи по донорно-акцепторному механизму:



где A – кислота (акцептор); :B – основание (донор); A:B – кислотно-основной комплекс (продукт нейтрализации).

В результате приобретения атомом, ответственным за кислотные свойства электронной пары, часто возникает завершенная электронная конфигурация. В отличие от электролитической и протолитической теорий, к кислотам относят соединения, не содержащие водород (апротонные кислоты). Например:

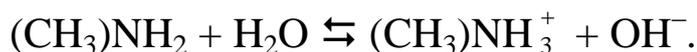
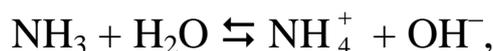


где BF_3 является кислотой; NH_3 – основанием.

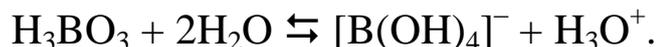
Растворение кислот Льюиса в ионизирующих растворителях (например в H_2O) приводит к росту концентрации ионов водорода (катионов *гидроксония*):



Растворение оснований Льюиса в воде приводит к увеличению концентрации анионов OH^- :



Кислотные свойства ортоборной кислоты H_3BO_3 обусловлены не электролитической диссоциацией этого соединения, а образованием катионов гидроксония (H_3O^+) по реакции:



Вопросы для самопроверки

1. Что называется ионным произведением воды? В каких пределах изменяется концентрация водородных и гидроксид-ионов в разбавленных водных растворах? Определите концентрацию ионов гидроксила, если концентрация ионов водорода равна $1,27 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
2. Изменится ли ионное произведение воды при повышении температуры, при прибавлении к раствору щелочи, кислоты?
3. Изменится ли и как рН раствора при повышении температуры, при прибавлении к раствору щелочи или кислоты?
4. Сравните величины степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита. Какая более полно оценивает его способность к диссоциации?
5. Как находят степень и константу диссоциации криоскопическим методом?
6. Концентрация водородных ионов в водном растворе равна $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите величину рН, концентрацию гидроксильных ионов и определите реакцию среды.
7. Используя понятие об активности, найти рН в 0,1 н. растворе хлороводородной кислоты; коэффициент активности равен 0,796.
8. Дайте определение кислот и оснований на основе теории электролитической диссоциации и на основе протолитической теории. Укажите на основе этих теорий кислоты и основания в процессах:
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$$
$$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$
9. Как рассчитывают величины рН в растворах гидролизованых солей по их концентрации?
10. Что называется буферной системой?
11. Каковы типы буферных систем (по составу)?
12. Что такое буферная ёмкость?
13. Показать механизм буферного действия при добавлении небольших количеств: а) сильной кислоты; б) сильной щелочи:
 - 1) к ацетатному буферу;
 - 2) аммиачному буферу;
 - 3) бикарбонатному буферу;
 - 4) фосфатному буферу;
 - 5) белковому буферу;
 - 6) почвенному раствору.
14. Какие существуют способы приготовления буферных растворов?

Решение типовых задач

1. Вычислить рН 0,05 н. раствора сильной одноосновной кислоты.

Решение. Так как кислота диссоциирована полностью и ее концентрация невелика, будем считать, что в этом растворе активная концентрация равна имеющейся концентрации. Отсюда $[H^+] = 0,05$ моль/л, так как $pH = -\lg[H^+]$, то $pH = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -\lg 5 + (-2) = -0,70 + 2 = 1,3$.

2. Вычислить рН в 0,1 н. растворе уксусной кислоты.

Решение. Слабые кислоты диссоциируют обратимо:



Равновесие характеризуется константой:

$$K = 1,85 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Поскольку $[CH_3COO^-] = [H^+]$ по уравнению реакции, а количество нераспавшихся на ионы молекул CH_3COOH приблизительно равно исходному (диссоциация идет незначительно), то обозначив $[CH_3COO^-] = [H^+] = x$, будем иметь с учетом исходной 0,1 н. концентрации:

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1},$$

$$[H^+] = x = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-7}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Отсюда $pH = -\lg[H^+] = -\lg 1,35 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 1,35 = 2,87$.

1.7. Электропроводность растворов электролитов

Под прохождением электрического тока через вещество понимают движение (перенос) электрических зарядов от одного полюса к другому под действием внешнего электрического поля. Способность вещества проводить электрический ток называется *электропроводностью*.

Различают две основные формы проводимости: *электронную и ионную*. Электронной проводимостью обладают, например, металлы в твердом и расплавленном состоянии. Электрический ток по этим проводникам передается потоком электронов аналогично потоку га-

зов в трубе в направлении от катода цепи к аноду.

В растворах электролитов перенос электричества осуществляется за счет перемещения ионов. Анионы в электрическом поле движутся к положительно заряженному электроду – аноду, катионы – к отрицательному электроду – катоду. Скорость движения ионов в растворах по сравнению со скоростью движения электронов в металлах мала, поэтому электропроводность, например, меди и серебра примерно в 1000000 раз больше электропроводности растворов.

Проводник, по которому течет электрический ток, представляет для него определенное сопротивление. Согласно закону Ома, сопротивление R прямо пропорционально длине проводника l , обратно пропорционально площади сечения S и зависит от материала:

$$R = \rho \frac{l}{S}.$$

В этом уравнении ρ – *удельное сопротивление*, т. е. сопротивление проводника, имеющего длину 1 см и сечение в 1 см² (при постоянной температуре), которое зависит исключительно от качества материала.

Сопротивление проводника зависит от температуры. Эта зависимость для металлов и электролитов противоположна: если сопротивление металлов с повышением температуры увеличивается, то сопротивление растворов электролитов, наоборот, уменьшается (примерно на 1–2,5 % на каждый градус).

Когда речь идет о растворах электролитов, обычно говорят не о сопротивлении растворов, а об их электропроводности. Мерой электропроводности является количество электричества, выраженное в кулонах, которое за единицу времени проходит через электролит: $I = L \cdot E$, где I – сила тока; E – электродвижущая сила (э. д. с.); L – электропроводность электролита. Таким образом электропроводность раствора можно характеризовать как величину, обратную сопротивлению:

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l},$$

где $1/\rho$ величина, обратная удельному сопротивлению, называемая *удельной электропроводностью*. Обозначается она буквой χ .

$$L = \chi \frac{S}{l}.$$

Если $S = 1 \text{ см}^2$, а $l = 1 \text{ см}$, то $L = \chi$.

Удельная электропроводность электролита χ представляет собой величину, обратную сопротивлению столба раствора длиной в 1 см и площадью сечения 1 см^2 . Измеряется удельная электропроводность в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Удельная электропроводность электролитов зависит от концентрации раствора. По мере увеличения концентрации электролита удельная электропроводность сначала растет, а затем уменьшается, так как вместе с ростом числа ионов уменьшается скорость их перемещения, а также степень диссоциации вещества.

Удельная электропроводность электролитов зависит также от индивидуальных свойств ионов, так как количество перенесенного электричества связано со скоростью движения ионов. Так подвижность OH -иона несколько меньше, чем подвижность ионов водорода. Именно этим и объясняется значительно большая электропроводность растворов кислот и оснований, чем растворов солей при одинаковых концентрациях.

Электропроводность электролитов зависит также и от заряда ионов: чем он выше, тем большее количество электричества переносит ион с одного электрода на другой.

Удельная электропроводность электролитов зависит также от температуры. Эта зависимость довольно сложная. При повышении температуры скорость движения ионов возрастает в связи с уменьшением вязкости среды. Кроме того, изменение температуры влияет на степень электролитической диссоциации электролита и тем самым на электропроводность раствора.

Под *эквивалентной электропроводностью* понимают электропроводность столба раствора, содержащего 1 моль-экв. растворенного вещества, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии в 1 см. Обозначается эквивалентная электропроводность буквой λ , причем индексом внизу показывают обычно объем (в литрах), в котором содержится 1 моль-экв. электролита.

Учитывая, что $C_1 = 1000/C$, где C – число моль-экв. в 1 литре раствора, получим:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C}.$$

Поскольку концентрация C – величина, обратная разбавлению V (объем в литрах, содержащий 1 моль-экв. электролита), уравнение

можно представить так:

$$\lambda = 1000\chi V.$$

Эквивалентная электропроводность у сильных и слабых электролитов возрастает с увеличением разбавления и достигает некоторого предельного значения, которое называется *электропроводностью при бесконечном разбавлении*. Обозначается оно буквой λ_∞ или λ_0 . Это явление объясняется тем, что по мере разбавления растворов слабых электролитов растет степень электролитической диссоциации α , а для сильных электролитов увеличивается расстояние между ионами, в результате чего силы взаимного притяжения ионов ослабевают и скорость движения их повышается.

В разбавленных растворах каждый ион обуславливает свою определенную долю электропроводности, иными словами, эквивалентная электропроводность является аддитивным свойством электролита, т. е. суммой двух независимых величин, а именно электропроводностью катиона и аниона:

$$\lambda = l_k + l_a,$$

где l_k и l_a – величины электропроводностей катиона и аниона, которые получили название *подвижностей* катиона и аниона. В этом и состоит открытый Кольраушем закон независимого перемещения ионов: *эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона и аниона данного электролита*.

Измерение электропроводности растворов (кондуктометрия) позволяет решить целый ряд практических задач. По электропроводности растворов можно определить основность органических кислот, растворимость и произведение растворимости малорастворимых соединений, влажность различных объектов, степень минерализации почв, вод и грунтов.

При исследовании мутных и окрашенных растворов, которые невозможно титровать с применением обычных индикаторов, особенно удобно применять кондуктометрическое титрование.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы различия между проводниками первого (электронными) и второго (ионными) рода? Приведите примеры таких проводников. Какова зависимость электропроводности этих проводников от температуры?
2. Что такое удельная электропроводность? Какие факторы на нее влияют? Как зависит удельная электропроводность от разбавления?
3. Что такое эквивалентная электропроводность? Какие факторы определяют ее значение? Как связана ее величина с разбавлением в растворах слабых электролитов?
4. Каковы различия зависимости эквивалентной электропроводности от разбавления в растворах сильных и слабых электролитов? От каких факторов зависит эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении?
5. Дайте определение электрохимической подвижности ионов в растворе. Какие ионы обладают наибольшей электрохимической подвижностью в водных растворах и почему?
6. Какое практическое значение имеет определение электропроводности? Как определяют влажность почв, зерна?
7. Что такое кондуктометрическое титрование?
8. Почему в ходе нейтрализации кислоты щелочью электропроводность изменяется? Как она изменяется?

Решение типовой задачи

Вычислить степень и константу электролитической диссоциации 0,01 н. раствора уксусной кислоты, эквивалентная электропроводность которого при 18°C равна $1,47 \text{ см} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Решение. Эквивалентная электропроводность при данном разбавлении $\lambda_V = 1,47$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении: $\lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$, где λ_+ и λ_- – электролитические подвижности аниона и катиона диссоциирующей кислоты.



$$\lambda_+ = 31,5; \quad \lambda_- = 3,5. \quad \lambda_\infty = \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 31,5 + 3,5 = 35,0.$$

$$\alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_\infty}, \quad \alpha = \frac{1,47}{35,0}, \quad \alpha = 0,042.$$

Согласно закону разбавления, константа электролитической диссоциации слабого бинарного электролита

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha},$$

где α – степень электролитической диссоциации; C – концентрация раствора в молях на литр.

$$K = \frac{(0,042)^2 \cdot 0,01}{(1-0,042)} = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

1.8. Электрохимия

Теоретическая часть

Электрохимия – область химии, изучающая процессы, которые сопровождаются либо возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током. *Процессы превращения химической энергии (реакции окисления-восстановления) в электрическую энергию и обратно, называются электрохимическими процессами.*

Электродные потенциалы металлов

Что такое электродный потенциал? Металлы являются кристаллами, в которых существует подвижное равновесие между атомами и ионами металлов и обобществленными валентными электронами, осуществляющими металлическую связь.

Для получения электрического тока реакция окисления-восстановления проводится при раздельном восстановлении окислителя и окислении восстановителя. Если металлическую пластинку опустить в раствор соли, содержащей катионы этого металла, то наблюдается переход ионов металла из раствора на электрод или наоборот до выравнивания электрохимических потенциалов раствора и электрода и установления равновесия.

Если катионы переходят в раствор, пластинка заряжается отрицательно и притягивает к поверхности катионы из раствора. Причем у пластин катионов больше, чем в объеме. Это образование называется двойным электрическим слоем (ДЭС). В нем распределение ионов и поверхностных зарядов на металле неравномерно и связано со скачком потенциала на границе металл–раствор. Слой в растворе состоит из диффузной и плотной частей.

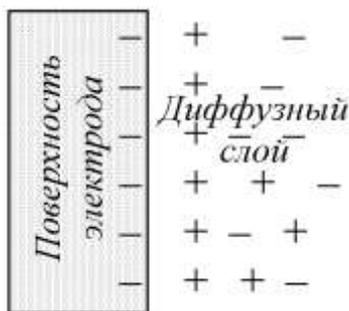


Рис. 1.8. Двойной электрический слой

С течением времени по мере перехода ионов металла в водную среду и их накопления, дальнейшее растворение металла начинает замедляться и устанавливается подвижное равновесие:



В результате электростатического притяжения между катионами металла в растворе и избыточными электронами в поверхностном слое металла образуется двойной электрический слой, что приводит к возникновению на границе соприкосновения металла и электролита разности потенциалов, или скачка потенциала. Двойной электрический слой можно уподобить плоскому конденсатору, в котором одна пластина заряжена отрицательно (металл), а другая положительно (электролит), между которыми возникает разность потенциалов.

Разность потенциалов, возникающая на границе раздела металл–раствор, называют электродным потенциалом металла (E).

Металл, погруженный в раствор электролита, становится *электродом*, так как на нем возникает разность потенциалов.

Способность посылать ионы металла в раствор у разных металлов неодинакова и зависит от энергии ионизации. Чем меньше энер-

гия ионизации, тем больше активность металла и способность посылать свои ионы в раствор.

Неактивные металлы имеют большую энергию ионизации и практически не посылают ионы в раствор, поэтому равновесная концентрация их в растворе очень мала. Если поместить такой металл в раствор его соли с концентрацией больше равновесной, то в данном случае возникает двойной электрический слой за счет адсорбции ионов металла из раствора на металлическую пластинку. Поверхность металла поэтому заряжается положительно, а раствор – отрицательно за счет избытка кислотных остатков.

Водородный электрод. Измерение электродных потенциалов

Ряд напряжений металлов

Благородные металлы (золото, платина и др.) из-за высокой энергии ионизации не могут создать разность потенциалов за счет перехода положительных ионов Me^{n+} в раствор. В возникновении скачка потенциала на границе металл–раствор в данном случае важную роль играет избирательная адсорбция металлом молекул, атомов или ионов среды. Например, платина энергично поглощает водород и это используется при изготовлении стандартного водородного электрода.

Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 101,3 кПа, и раствором серной кислоты, в котором концентрация ионов H^+ равна 1 моль/л при температуре 298 К.

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода платиной. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами электролита, переходит в раствор в виде ионов, оставляя платине свои электроны: $2H \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает разность потенциала на так называемом водородном электроде.

Абсолютное значение потенциала стандартного водородного электрода неизвестно, но условно его принимают равным нулю. Схематически водородный электрод обозначают $2H^+/H_2, Pt$.

Величины электродных потенциалов металлов можно определить только опытным путем. Для этого составляют гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый металл,

а вторым – стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения электродного потенциала цинка имеет вид:



для измерения потенциала меди –



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента равна разности потенциалов электродов. Так как потенциал стандартного водородного электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС этого элемента будет равна электродному потенциалу измеряемого металла.

Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Если металл опустить в раствор его соли, содержащий 1 моль-ионов металла в 1 литре при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$, то электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода, называется *нормальным или стандартным электродным потенциалом*. Обозначается электродный потенциал металла: $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, а стандартный – $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, измеряется в вольтах.

Связь между стандартными электродными потенциалами и изменением энергии Гиббса электродной реакции выражается уравнением:

$$-\Delta G^0 = nE^0F,$$

где ΔG^0 – изменение энергии Гиббса электродной реакции; n – число валентных электронов металла; F – число Фарадея; E^0 – стандартный электродный потенциал металла.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов, или ряд стандартных электродных потенциалов (табл. П. 1).

В таблице электродные потенциалы расположены в порядке возрастания их величин, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности металлов. Если составить электрохимическую цепь из двух электродов этого ряда, то на

одном из них, потенциал которого ниже по сравнению с другим, будет идти процесс окисления, а на другом – процесс восстановления.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов:

1. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала у металла, тем он химически активнее и легче отдает свои валентные электроны.

2. Каждый металл ряда восстанавливает все следующие за ним металлы, т. е. более активный металл вытесняет из растворов солей менее активные металлы.

3. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода и имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, вытесняют (восстанавливают) его из кислот, окислителем в которых является ион водорода (за исключением азотной кислоты HNO_3 , из которой водород не вытесняется, а могут выделяться следующие соединения азота: N_2 , NH_3 , N_2O , NO , NO_2).

4. Чем дальше расположены друг от друга два металла в ряду напряжений, тем большую ЭДС будет иметь составленный из них гальванический элемент.

Уравнение Нернста

Величина электродного потенциала металла зависит от свойств металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал металла, В; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/град·моль; T – температура, К; n – заряд катиона металла; F – число Фарадея, равное 96494 или ≈ 96500 Кл; $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Переходя от натурального логарифма к десятичному и подставляя в уравнение значения соответствующих постоянных величин, получаем уравнение Нернста, по которому можно вычислить электродный потенциал любого металла:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}$$

Гальванические элементы

Гальванические элементы – приборы, в которых происходит превращение энергии химической (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию. Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент.

Примером может служить гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис. 1.9). Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка (1). На поверхности цинковой пластинки под действием раствора ZnSO_4 возникает электродный потенциал и устанавливается равновесие:

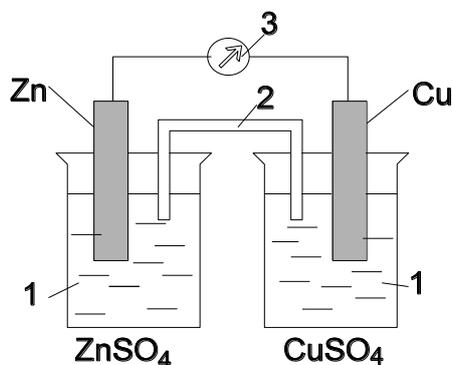
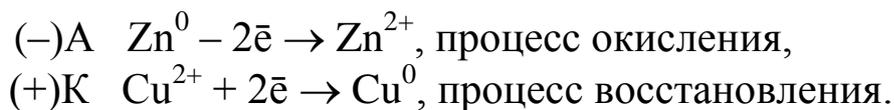


Рис. 1.9. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Стандартный электродный потенциал цинкового электрода имеет значение $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, а медного электрода – $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$, следовательно цинк более активен, чем медь. Поэтому при замыкании цепи солевым мостиком (2) и при соединении цинка с медью металлическим проводником (3), электроны будут переходить от цинка к меди. В результате этого равновесие на цинковом электроде сместится вправо, и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разрядка ионов меди из раствора CuSO_4 на медном электроде.

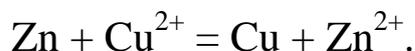
Таким образом, возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде, который становится анодом (-)А и выделения меди на медном электроде, который становится катодом (+)К.



Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами.

Процессы восстановления получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

Суммируя электродные процессы, получаем уравнение реакции:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе происходит движение электронов во внешней цепи от анода (Zn) к катоду (Cu), т. е. возникает электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется *токообразующей*.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода (металлом) и проводником 2-го рода (электролитом) обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами. Например, схема гальванического элемента Даниэля-Якоби записывается в виде:



Необходимое условие работы гальванического элемента – *разность потенциалов* его электродов, она называется электродвижущей силой (ЭДС), измеряется в вольтах. Электродвижущая сила гальванического элемента может быть вычислена по разности между электродными потенциалами катода и анода:

$$\text{ЭДС}^0 = E \text{ катода} - E \text{ анода.}$$

Так, стандартная ЭДС⁰ медно-цинкового элемента равна разности между стандартными электродными потенциалами меди (катода) и цинка (анода):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Гальванический элемент будет работать до тех пор, пока металл анода (в данном случае цинк) полностью не растворится. Тогда поток электронов во внешней цепи прекратится.

Концентрационные гальванические элементы

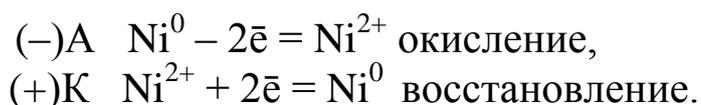
Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя один и тот же раствор электролита разной концентрации и электроды из одного и того же металла. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным*. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух никелевых электродов, погруженных в растворы сульфата никеля NiSO₄ разной концентрации:



где C_A и C_K – концентрации электролита (в данном случае растворы NiSO₄) у анода и у катода данного гальванического элемента, причем C_A < C_B.

Если в обычном гальваническом элементе анодом (–) является более активный металл, то в концентрационном – тот электрод, который погружен в раствор с меньшей концентрацией (C_A) электролита.

Процессы, протекающие на электродах при работе гальванического элемента:



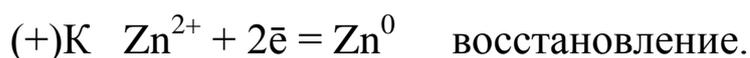
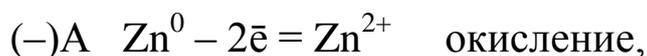
ЭДС концентрационного гальванического элемента (ЭДС конц. г. э.) можно вычислить, используя уравнение Нернста:

$$\text{ЭДС конц. г. э} = 0,059 \lg \frac{C_\text{A}}{C_\text{B}}.$$

Другой пример концентрационного гальванического элемента, составленного из двух цинковых электродов, погруженных в 0,001М и в 0,1М растворы хлорида цинка ($ZnSO_4$):



Уравнения процессов, протекающих на электродах, при работе этого гальванического элемента:



$$\text{ЭДС конц. г. э} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,001} = 0,059 \text{ В.}$$

Концентрационный гальванический элемент будет работать (давать электрическую энергию) до тех пор, пока концентрация электролитов у анода и катода не станет одинаковой.

Поляризационные явления в гальванических элементах. Равновесные потенциалы электродов могут быть определены при отсутствии в цепи тока. При прохождении электрического тока потенциалы электродов изменяются. Это явление называется *поляризацией*. Различают катодную и анодную поляризации.

Смещение величины потенциала электрода от исходного равновесного значения, вызванное изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе, называется концентрационной поляризацией.

Когда поляризация вызывается изменением химической природы электрода, ее называют *химической*. Все виды поляризации вызывают снижение электродвижущей силы гальванических элементов.

Процесс устранения поляризации называется *деполяризацией*. Концентрационную поляризацию в значительной мере можно уменьшить перемешиванием раствора. Химическую поляризацию можно снизить введением специальных веществ (деполяризаторов), вступающих в реакцию с продуктами, обуславливающими поляризацию.

Типы электродов

Различают электроды первого рода (металлические), для них концентрация ионов в растворе различна. Электроды второго рода – металл покрыт его нерастворимой солью, а в растворе – электролит с анионом этой соли.

Окислительно-восстановительные или редокс-электроды обеспечивают подвод и отвод электронов для окислительно-восстановительной реакции.

Концентрационные элементы работают за счет разницы концентраций в катодном и анодном пространстве.

Газовые электроды – особая группа электродов. Проводник из инертного материала (платина, графит) непрерывно насыщается газом, который вступает в ионный обмен с раствором. Они бывают обратимыми относительно катиона (водородный электрод) или аниона (кислородный или хлорный электроды).

Водородный электрод – происходит реакция $1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \bar{e}$.

Если $P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа, то

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}.$$

При другом давлении

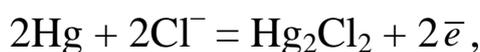
$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{F} \left(\ln a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \ln P_{\text{H}_2} \right).$$

Для нормального водородного электрода $a_{\text{H}^+} = 1$, $P_{\text{H}_2} = 101,3$ кПа при данной температуре.

Каломельный электрод. В электродах, обратимых относительно аниона, зависимость E от активности иона в растворе выражается уравнением

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{-}.$$

Знак минус потому, что образование анионов (Cl^- , Br^-) из нейтральных атомов является восстановлением. Схема каломельного электрода



$$E = E_{\text{э.э.}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

Концентрация KCl равна 0,1 н., 1 н. или насыщенный раствор.

Для 0,1 н. раствора $E = +0,3369$ В, для 1 н. [KCl] $E = +0,2818$ В, для насыщенного раствора $E = +0,2458$ В при температуре 25 °С (при 20 °С соответственно 0,3379; 0,2859; 0,2490 В).

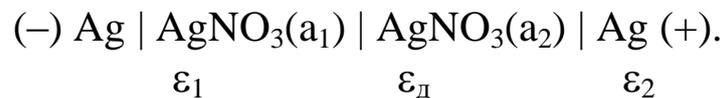
Часто применяется хлорсеребряный электрод.

Стеклянный электрод. Сосуд со стеклянной мембраной, внутри электролит с введенным в него металлическим проводником. Этот электрод применяют для определения рН среды.

Концентрационные цепи

Существуют два вида цепей:

1. При одинаковом материале обоих электродов они находятся в растворах одного и того же электролита различной концентрации, например,



В этой цепи две электродные разности потенциалов ε_1 , ε_2 и один диффузионный потенциал ε_d . ЭДС такого элемента без учета диффузионного потенциала равна

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

2. В один и тот же раствор опущены электроды из одного материала, но различающихся по концентрации в них активного вещества (амальгамные и газовые электроды). Пример, цепь из двух водородных электродов, один нормальный, другой работает при активности ионов водорода равной единице и давлении не равном 101,3 кПа. ЭДС такой цепи

$$E = -\frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}.$$

В амальгамных концентрационных цепях ($a_1 > a_2$), например,



$$A = RT \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Диффузионные потенциалы

Диффузионным потенциалом называется разность потенциалов, возникающая на поверхности раздела между двумя растворами, различающимися или по виду растворенного вещества, или по его концентрации. Эти скачки потенциала невелики (примерно 0,03 В). Причина – различие в подвижностях и, следовательно, в скоростях диффузии ионов различного вида.

Пусть соприкасаются растворы AgNO_3 в двух концентрациях. Из раствора с большей концентрацией ионы переходят в раствор с меньшей концентрацией, но подвижность ионов NO_3^- выше, чем Ag^+ . Возникает скачок с минусом у более разбавленного раствора, с плюсом у более концентрированного. Это способствует уравниванию скоростей диффузии.

Окислительно-восстановительные электроды и цепи

Окислительно-восстановительными (или редокс) называются такие электроды и цепи, в которых материал электродов не изменяется, а лишь служит источником или приемником \bar{e} , получаемых или отдаваемых веществами, восстанавливающимися или окисляющимися на поверхности. Например, Pt, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$



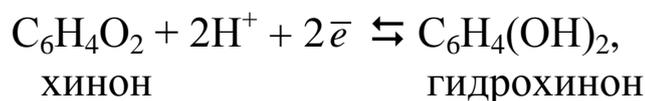
Если собрать цепь с положительным электродом, реакция будет идти вправо, и наоборот. Отличием такого электрода является то, что продукты и окисления, и восстановления остаются в растворе, а не выделяются на электроде. Электродный потенциал такого электрода равен максимальной работе протекающей реакции

$$E = \frac{A'_M}{nF},$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = \frac{RT}{nF} \ln K_a + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{3+}}}{a'_{\text{Fe}^{2+}}},$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{\text{Fe}^{3+}}}{a'_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Такие системы можно собрать с участием органических соединений. Например, хингидронный электрод. Хингидрон – соединение гидрохинона с хиноном. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ – двухатомный спирт, хинон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ – дикетон. Гидрохинон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ слабо растворим в воде. В насыщенном растворе создаются постоянные и эквивалентные концентрации хинона и гидрохинона. Последний – слабая двухосновная кислота, диссоциирует по уравнению



то есть равновесие зависит от рН раствора. Электрод неприменим в щелочных средах.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы возможные механизмы возникновения потенциалов на поверхности раздела фаз?
2. Что такое гальванический элемент? Какие скачки потенциалов имеются в гальваническом элементе? За счет каких процессов возникают эти скачки?
3. Представьте схему медно-цинкового гальванического элемента. Какие процессы протекают на электродах при его работе?
4. Что такое диффузионный потенциал и почему он возникает? Какова его роль в гальваническом элементе?
5. Какими причинами может быть обусловлено возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз? Обобщить на примерах возникновение скачков потенциалов в гальваническом элементе (в

том числе и в мембранных электродах).

6. Определите электродвижущую силу медной концентрационной цепи при 18°C, если концентрации ионов меди в растворах равны 1 моль/л и 0,1 моль/л. Коэффициенты активности в растворах этих концентраций соответственно равны $f_1 = 0,05$ и $f_2 = 0,16$.

7. Перечислите мембранные электроды. Как возникает скачок потенциала на мембранном электроде? На биологической мембране?

8. Что такое окислительно-восстановительные (редокс) потенциалы? Как и для чего определяют окислительно-восстановительные потенциалы почвы?

9. В чем заключается механизм образования редокс-потенциала, какие факторы влияют на его величину?

Решение типовой задачи

Гальванический элемент состоит из медного и цинкового электродов. Приведите выражение для расчета ЭДС такого элемента с учетом концентрации ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} . Рассчитайте концентрацию ионов Cu^{2+} в гальваническом элементе, величина ЭДС которого равна 1,04 В, а концентрация ионов Zn^{2+} равна 0,1 моль/л (10^{-1} моль/л).

Решение. ЭДС элемента равна разности электродных потенциалов $\text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}$.

Схема записи гальванического элемента:



На электродах протекают процессы:



Уравнения электродных потенциалов по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^{2+}}, \quad \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}}^0 + 0,059 \lg C_{\text{Zn}^{2+}}.$$

$$\text{Итак, } \text{ЭДС} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} = \varphi_{\text{Cu}}^0 + 0,059 \lg C_{\text{Cu}^{2+}} - \varphi_{\text{Zn}}^0 + 0,059 \lg C_{\text{Zn}^{2+}} =$$

$$= \varphi_{Cu}^0 - \varphi_{Zn}^0 + 0,059(\lg C_{Cu} - \lg C_{Zn}).$$

Величины φ_{Cu}^0 и φ_{Zn}^0 берутся из таблицы стандартных электродных потенциалов, они равны соответственно +0,34 В и -0,76 В, отсюда:

$$\begin{aligned} \text{ЭДС} &= +0,34 - (-0,76) + 0,059(\lg C_{Cu} - \lg C_{Zn}). \\ \text{ЭДС} &= 1,1 + 0,059(\lg C_{Cu} - \lg C_{Zn}). \end{aligned}$$

Найдем теперь значение концентрации ионов меди (C_{Cu}). Из уравнения для ЭДС имеем:

$$\lg C_{Cu^{2+}} = \frac{\text{ЭДС} - 1,1}{0,059} + \lg C_{Zn^{2+}}.$$

Подставим данные в задаче величины ЭДС и концентрации ионов цинка (C_{Zn}).

$$\lg C_{Cu} = \frac{1,04 - 1,1}{0,059} + \lg 10^{-1} = \frac{-0,06}{0,059} - 1.$$

Так как $0,06 \approx 0,059$, значит, $\lg C_{Cu} = (-1) + (-1) = -2$. Следовательно, $C_{Cu} = 10^{-2}$ моль/л = 0,01 моль/л.

1.9. Поверхностные явления

Теоретическая часть

Понятие об адсорбции

Пусть поверхность твердого тела граничит с газом. Частицы внутри твердого тела образуют кристаллическую решетку, их взаимодействие уравновешено. В то же время взаимодействия частиц на поверхности твердого тела не уравновешены, поэтому молекулы газовой фазы будут притягиваться поверхностью, что приведет к повышению концентрации на поверхности по сравнению с объемом газа. Это явление называется адсорбцией и представляет собой концентрирование вещества на границе раздела фаз. Вещество, поглощаемое из объемной фазы, называется адсорбатом или адсорбтивом, а вещество, на поверхности которого идет адсорбция, называется адсорбен-

том. Явление адсорбции открыто в XVIII веке Шееле, Фонтана, Ловитцем.

Различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция протекает самопроизвольно с установлением динамического равновесия между скоростью адсорбции и десорбции. Хемосорбция необратима, так как идет с образованием новых соединений.

Существует ряд способов количественного выражения адсорбции.

1. Величина Γ , или гиббсовская адсорбция, – избыток числа молей адсорбата в объеме поверхностного слоя площадью 1 см^2 по сравнению с числом молей в том же объеме, если бы у межфазной границы не происходило изменение концентрации адсорбата, моль/ см^2 .

2. a – количество адсорбата в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента, моль/г.

3. α – количество адсорбированного вещества на единицу поверхности адсорбента, моль/ м^2 , ммоль/ см^2 .

Адсорбцию можно характеризовать изобарой, изопикной, изостерой, изотермой. При описании адсорбционных явлений чаще всего применяется изотерма, которая представляет собой зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации (давления) в объеме фазы при постоянной температуре. На рис. 1.10 схематически представлен вид изотерм при разных температурах. Изотерму можно разбить на три участка: начальный – почти линейный, когда адсорбция прямо пропорциональна концентрации, а поверхность почти свободна; конечный, отвечающий полному заполнению поверхности, и промежуточный участок, соответствующий средним степеням заполнения.

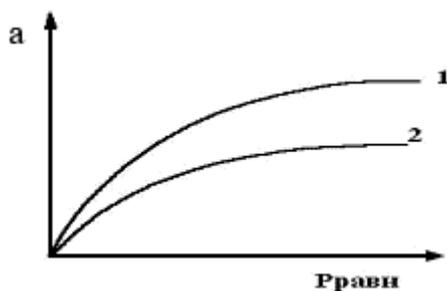


Рис. 1.10. Вид изотермы адсорбции при разных температурах:
1 – для T_1 ; 2 – для T_2 , $T_1 < T_2$

Изотерма адсорбции описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$a = \frac{x}{m} = Kp^{1/n}, \quad (1.71)$$

где x – количество адсорбированного вещества; m – масса адсорбента; p – равновесное давление газа; K и $1/n$ – константы.

Для адсорбции из раствора

$$\alpha = \beta \cdot C^{1/n}, \quad (1.72)$$

где C – равновесная концентрация. Если $C = 1$, то $\alpha = \beta$. С ростом температуры K и β уменьшаются, а $1/n$ увеличивается. Константы уравнения можно определить графически. Для этого нужно прологарифмировать уравнение (1.72).

$$\lg a = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C. \quad (1.73)$$

Это уравнение в координатах $\lg \alpha - \lg C$ будет прямой линией. Обычно α выражают в ммоль/г, а C – в ммоль/л. Уравнение Фрейндлиха пригодно только для интервала средних концентраций.

Типы адсорбционных взаимодействий

При адсорбции действуют в основном дисперсионные силы, которые вызываются согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Из-за этого даже молекулы с симметричным распределением электронной плотности испытывают колеблющиеся по направлению движения отклонения от этой плотности. При сближении молекул эти колебания теряют независимость, что и вызывает притяжение. Часто имеют значение электростатические силы: ориентационные силы при адсорбции полярных молекул на поверхностях с постоянными электростатическими зарядами и индукционные, обусловленные появлением в адсорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности, или появлением дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующимися диполями. Перечисленные силы являются силами притяжения. При сближении молекул адсорбата и адсорбента они уравновешиваются силами отталкивания, которые быстро растут на коротких расстояниях.

Адсорбирующая молекула взаимодействует со многими центрами на поверхности адсорбента. На практике при расчетах учитывается взаимодействие с 100–200 ближайшими атомами адсорбента.

Во многих случаях энергия индукционного и ориентационного взаимодействия много меньше энергии дисперсионного взаимодействия, поэтому часто принимается, что последняя определяет энергию межмолекулярного притяжения.

При адсорбции часто происходит образование водородной связи, например, в случае молекул воды, спиртов, эфиров, аминов на адсорбентах, поверхность которых покрыта гидроксильными группами (силикагель).

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

Теория мономолекулярной адсорбции предложена Ленгмюром в 1915 году. При выводе уравнения учитывались следующие положения:

1. Адсорбция локализована и вызвана силами, близкими к химическим.

2. Адсорбция происходит на активных центрах на поверхности адсорбента (пики). Активные центры занимают незначительную часть поверхности.

3. Каждый активный центр адсорбирует только одну молекулу адсорбата, и на поверхности образуется его молекулярный слой.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами в течение определенного времени, которое зависит от температуры.

5. Силами взаимодействия между адсорбированными молекулами можно пренебречь.

Для вывода уравнения представим локализованную адсорбцию газа как квазихимическую реакцию между молекулами газа и активным центром адсорбента с образованием адсорбционного комплекса:

молекула газа + активный центр адсорбента → адсорбционный комплекс.

В этом случае

$$\alpha = kP\alpha_0, \quad (1.74)$$

где α – поверхностная концентрация адсорбата; α_0 – концентрация свободных активных центров на поверхности адсорбента; P – давление газа; k – константа, не зависящая от концентрации или давления и постоянная при данной температуре.

Поскольку каждый активный центр может занять одна молекула, то

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_{\max}, \quad (1.75)$$

где α_{\max} – поверхностная концентрация адсорбата при заполнении всех активных центров. Уравнение (1.75) запишем в виде

$$\alpha_0 = \alpha_{\max} - \alpha \quad (1.76)$$

и подставим в (1.74):

$$\alpha = kP(\alpha_{\max} - \alpha). \quad (1.77)$$

Решив его относительно α , получим

$$\alpha = \alpha_{\max} kP / (1 + kP). \quad (1.78)$$

Это уравнение адсорбции Ленгмюра. Его иногда записывают в виде

$$\alpha = \frac{\alpha_{\max} P}{1/k + P} = \frac{\alpha_{\max} P}{A + P}; \quad A = 1/k.$$

Поскольку a пропорционально α , то

$$a = \frac{a_{\max} kP}{1 + kP} = \frac{a_{\max} P}{A + P}, \quad (1.79)$$

где a_{\max} – количество адсорбата в молях, адсорбированное 1 граммом адсорбента при полном заполнении активных центров.

Уравнение Ленгмюра пригодно для описания адсорбции газов и растворенных веществ.

Чтобы получить выражение, пригодное для графического решения, делят давление P на обе части уравнения:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_{\max} k} + \frac{P}{a_{\max}}. \quad (1.80)$$

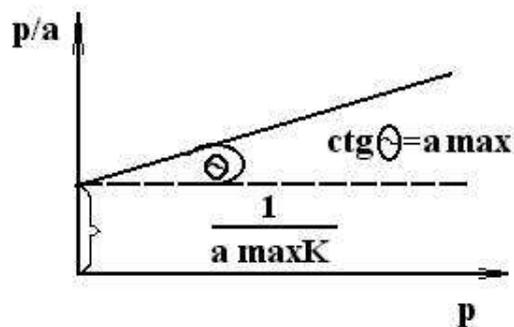


Рис. 1.11. Графическое решение уравнения Ленгмюра

Это уравнение прямой в координатах $P/\alpha - P$ (рис. 1.11). Оно хорошо описывает адсорбцию, обусловленную силами, близкими по своей природе к химическим.

В некоторых случаях наблюдается ступенчатая адсорбция, когда изотерма состоит из ряда ступеней. По теории Ленгмюра это обусловлено тем, что на поверхности адсорбента существуют группы активных центров с резко различной активностью.

Теория полимолекулярной адсорбции Поляни

В практике эксперимента часто встречаются изотермы вида, представленного на рисунке 1.12. В точке *A* изотерма адсорбции Ленгмюра круто поднимается вверх. Это означает, что адсорбция не заканчивается после образования монослоя. Для объяснения этого явления Поляни в 1915 году предложил теорию полимолекулярной адсорбции, которую называют также потенциальной.

Теория Поляни особенно подходит для описания адсорбции паров на твердом теле. Исходные положения теории следующие:

1. Адсорбция обусловлена физическими силами.
2. Адсорбционные силы образуют около поверхности адсорбента со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле. Активных центров на поверхности адсорбента нет.
3. Действие адсорбционных сил распространяется на расстояния, большие размеры молекул адсорбата, т. е. у поверхности существует адсорбционный объем, заполненный молекулами адсорбата.
4. На некотором расстоянии от поверхности адсорбента действие адсорбционных сил уменьшается до нуля.

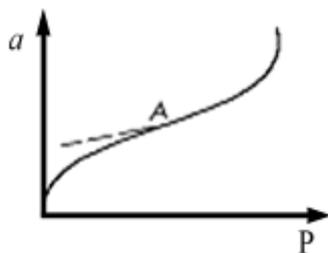


Рис. 1.12. Изотерма полимолекулярной адсорбции

5. Притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, что делает возможной полимолекулярную адсорбцию.

6. Адсорбционные силы не зависят от температуры, т. е. адсорбционный объем с ростом температуры не меняется.

На рисунке 1.13 схематически показан разрез адсорбционного объема. В адсорбционном поле можно провести эквипотенциальные поверхности (поверхность с одинаковым адсорбционным потенциалом), на рисунке они обозначены через θ_i . Под адсорбционным потенциалом понимается работа, совершаемая против адсорбционных сил при перемещении 1 моля адсорбата из данной точки поля в газовую фазу.

На практике используются зависимости $\theta = f(V)$, которые называются характеристическими кривыми. На рисунке 1.14 представлена такая зависимость. Вид характеристических кривых зависит от природы адсорбента и не зависит от температуры.



Рис. 1.13. Схема адсорбционного объема

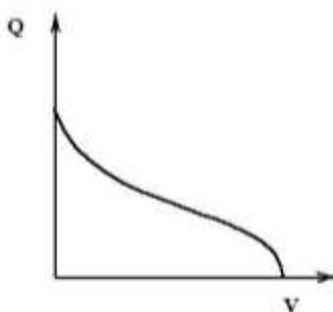


Рис. 1.14. Характеристическая кривая

Следует подчеркнуть, что теория Поляни применима к явлениям чисто физической адсорбции. Теория Ленгмюра с известными ограничениями охватывает физическую и химическую адсорбцию. Она не пригодна в случае тонкопористых адсорбентов с сужающимися порами. В таких местах из-за аддитивности дисперсионных сил адсорбция более интенсивна.

Теория Поляни не позволяет вывести уравнение изотермы адсорбции.

Капиллярная конденсация

Капиллярная конденсация наблюдается при наличии у адсорбента мелких пор. Пары в порах конденсируются при давлении, меньшем давления насыщенного пара над плоской поверхностью, из-за образования в капиллярах вогнутых менисков, которые возникают, если жидкость смачивает стенки капилляра. Зависимость между давлением пара над вогнутым мениском и давлением насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости выражает уравнение Томсона:

$$P = P_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_{\text{моль}}}{rRT}\right), \quad (1.81)$$

здесь σ – поверхностное натяжение жидкости; $V_{\text{моль}}$ – мольный объем жидкости. Уравнение (1.81) выведено для случая шаровидного мениска.

При адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией, наблюдается явление гистерезиса или несовпадение изотерм адсорбции и десорбции. Гистерезис возникает за счет того, что сухие стенки капилляра содержат адсорбированный воздух, который препятствует их смачиванию.

Хемосорбция

Хемосорбция осуществляется за счет химических сил. Иногда бывает трудно провести границу между физической адсорбцией и хемосорбцией. Обычно физическая адсорбция обратима, ее теплота составляет 8,37–33,47 Дж/моль, теплота хемосорбции достигает 836,8 кДж/моль. Хемосорбция необратима. Высокая температура

снижает физическую адсорбцию и способствует хемосорбции. При десорбции хемосорбированного вещества уход молекул происходит за счет разрыва связей поверхностных соединений, образовавшихся при хемосорбции.

Энергия активации хемосорбции возрастает с повышением степени покрытия поверхности хемосорбированным веществом. Это обусловлено существованием активных центров с различными энергиями активации.

Типичным примером хемосорбции является адсорбция кислорода на угле. Поверхность угля имеет атомы углерода со свободными валентностями, на которые адсорбируется кислород. При нагревании с поверхности уходят окислы углерода.

Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение играет существенную роль при изучении адсорбции на границе раздела раствор–газ. Поверхностное натяжение является следствием существования внутреннего давления – силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Чем полярнее жидкость, тем выше давление. Например, для воды оно составляет 1418200 кПа, для бензола – 384940 кПа.

Поверхностным натяжением называется сила, действующая на единицу длины границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости. Эта сила всегда направлена тангенциально к поверхности жидкости.

Для увеличения поверхности жидкости необходимо затратить работу на преодоление сил, создающих внутреннее давление. При обратимом изотермическом процессе работа, затрачиваемая на создание единицы поверхности, равна удельной свободной энергии поверхности. Поверхностное натяжение обозначается через σ , измеряется в Н/м или Дж/м².

Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

При адсорбции вещества на границе раздела фаз происходит уменьшение поверхностного натяжения. По способности адсорбироваться различают поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.

ПАВ накапливаются в поверхностном слое, для них Γ больше нуля. Для этого их поверхностное натяжение должно быть ниже такового у растворителя, а растворимость небольшой, т. е. взаимодействие между молекулами ПАВ и молекулами растворителя меньше, чем взаимодействие между молекулами растворителя.

Дифильные молекулы изображаются кружком с черточкой, где кружок – полярная группа, а черточка – неполярный радикал.

В водных растворах в качестве ПАВ будут выступать жирные кислоты, их мыла, сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Молекулы этих веществ состоят из полярной группы и неполярного радикала.

Для поверхностно-инактивных веществ Γ меньше нуля, растворимость их высока, а поверхностное натяжение больше, чем у растворителя. Сюда относятся кислоты, щелочи и их соли.

Для некоторых веществ $\Gamma = 0$. Это, например, сахар в воде. В его присутствии поверхностное натяжение на границе вода–воздух не меняется.

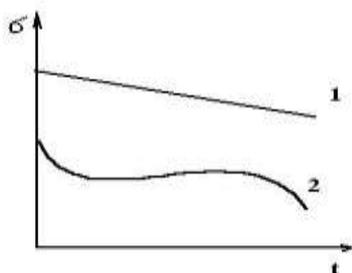


Рис. 1.15. Температурная зависимость поверхностного натяжения:
1 – индивидуальная жидкость; 2 – раствор ПАВ

Поверхностное натяжение индивидуальной жидкости уменьшается с ростом температуры по прямой линии, для раствора ПАВ эта зависимость проходит через максимум, как это представлено на рисунке 1.15, что объясняется десорбцией вещества в некотором интервале температур.

Строение молекул ПАВ и адсорбция

Молекулы ПАВ дифильны, т. е. состоят из полярной группы: $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{SH}$, $-\text{CNS}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ и неполярного углеводородного радикала. Согласно правилу Дюкло-Траубе, поверхностная активность веществ на границе раствор–воздух возрастает в 3,2 раза с увеличением длины цепи радикала на одно звено. Причина подобного

явления в том, что с ростом длины углеводородной цепи падает растворимость соединения в воде, и оно стремится перейти в поверхностный слой.

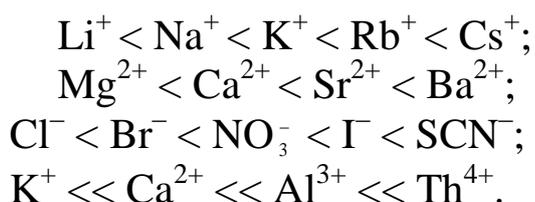
По другой формулировке этого правила поверхностная активность соединений увеличивается в геометрической прогрессии, при росте длины цепи – в арифметической прогрессии.

Правило Дюкло–Траубе соблюдается для гомологических рядов жирных кислот, спиртов, аминов и т. д. При повышении температуры отношение 3,2 уменьшается и стремится к 1.

Правило соблюдается только для водных растворов. В неполярных растворителях наблюдается обращение правила из-за повышения растворимости с ростом длины цепи.

Ионная адсорбция

Адсорбция электролитов зависит от природы адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются только на поверхности из полярных молекул или ионов. Чем больше радиус иона адсорбата при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется. Это обусловлено большей поляризуемостью и меньшей гидратацией больших ионов. По способности адсорбироваться можно составить следующие ряды:



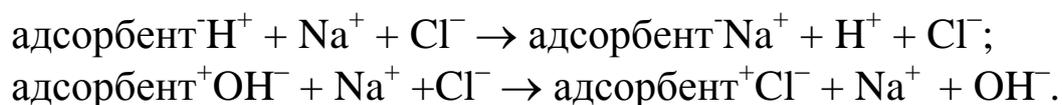
Обменная адсорбция

Обменная адсорбция наблюдается в том случае, если на поверхности адсорбента уже адсорбирован ион. Тогда обмен может идти между двойным электрическим слоем адсорбента и средой. Обмен ионами при этом происходит в эквивалентных количествах.

Для обменной адсорбции имеет место ряд особенностей:

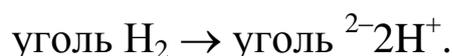
1. Обменная адсорбция специфична: к обмену способны только определенные ионы. Различают кислотные и основные адсорбенты. Кислотные адсорбенты обменивают с растворами катионы, а основные – анионы. Существуют и амфотерные адсорбенты, способные на обмен ионов обоих видов.

2. Обменная адсорбция не всегда обратима.
 3. Обменная адсорбция протекает медленнее, чем молекулярная адсорбция.
 4. При обменной адсорбции может меняться рН среды.
- Пример адсорбции:



Обменная адсорбция имеет большое значение в биологии, земледелии, технике. Почва поглощает ионы калия, аммония, выделяет ионы кальция, магния, почти не поглощает хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы. Способностью к поглощению обладает высокодисперсная смесь нерастворимых алюмосиликатов почвы. Для очистки воды, концентрирования растворов широко применяются ионообменные смолы.

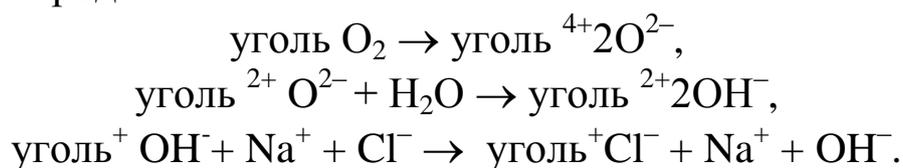
Обменная сорбция наблюдается на угле, хотя он не обладает полярностью. Для объяснения этого факта А.Н. Фрумкин предложил следующую схему. Уголь адсорбирует молекулу водорода, который при контакте с адсорбентом образует ион водорода:



Этот комплекс способен к ионному обмену:



С кислородом:



Явления смачивания

Смачивание определяется интенсивностью взаимодействия между молекулами разных веществ, и в этом смысле явление близко к адсорбции.

При смачивании твердого тела жидкостью наблюдается растекание капли по поверхности вплоть до образования монослоя. Смачивание не всегда бывает полным, в этом случае между каплей и поверхностью образуется так называемый угол смачивания. Его величина может быть больше или меньше 90° как это показано на рисунке 1.16. Принято проводить измерение угла смачивания со стороны жидкой фазы.

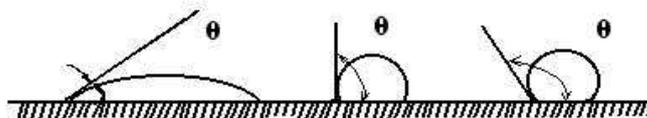


Рис. 1.16. Угол смачивания для жидкостей разной природы

Смачивание твердого тела жидкостью можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения. Возьмем случай неполного смачивания, представленный на рисунке 1.17. Окружность капли является границей взаимодействия трех сред: жидкости 1, воздуха 2 и твердого тела 3.

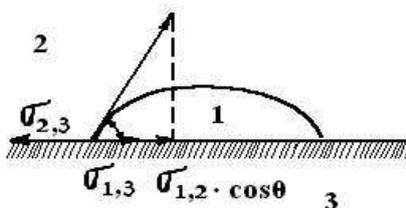


Рис. 1.17. Зависимость краевого угла от поверхностных натяжений на разных границах раздела: 1 – жидкость; 2 – воздух; 3 – твердое тело

Условие равновесия выражается уравнением Юнга:

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos\theta, \quad (1.82)$$

или

$$\cos\theta = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3})/\sigma_{1,2}. \quad (1.83)$$

Смачивание сопровождается уменьшением поверхностной энергии. Из двух жидкостей лучше смачивает поверхность та, при растекании капли которой поверхностная энергия уменьшается на большую величину.

Если поверхность находится в контакте с полярной водой и неполярным углеводородом, наблюдается избирательное смачивание. В этом случае краевой угол смачивания меньше 90° , и такая поверхность называется гидрофильной.

Если твердое тело лучше смачивается неполярным растворителем, то для воды краевой угол смачивания больше 90° , и поверхность называется гидрофобной.

Избирательное смачивание водой наблюдается тогда, когда разность полярностей между водой и твердым веществом меньше, чем между неполярным углеводородом и твердым веществом. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся кварц, корунд, гипс, оксиды и гидроксиды металлов, целлюлоза.

Избирательное смачивание неполярным углеводородом наблюдается тогда, когда разность полярностей между углеводородом и твердым веществом меньше, чем между веществом и водой. К гидрофобным веществам относятся углеводороды, сульфиды тяжелых металлов, тальк, графит, сера.

Краевой угол измеряют экспериментально, хотя при этом существует ряд трудностей. На величину угла оказывают влияние следы загрязнений поверхности, наличие пленки окисла, адсорбированный воздух, шероховатость, условия образования поверхности.

Смачивание играет большую роль в технологических процессах, например, при флотации. В основе метода лежит использование различий в смачиваемости разделяемых частиц водой. Рассмотрим поведение малых гидрофобных и гидрофильных частиц на границе раздела вода–воздух и вода–масло. Гидрофильные частицы на обеих границах будут втягиваться в воду и тонуть. Гидрофобная частица останется на границе раздела при условии, что она не очень тяжелая.

Сернистые соединения руд более гидрофобны, чем пустая порода (кварц). Для большей эффективности в пульпу вводят воздух (пенная флотация). При всплывании пузырьки собирают на своей поверхности те частицы, на которых вода образует большой краевой угол. Так на поверхности пульпы образуется минерализованная пена, которую удаляют в виде концентрата. Оптимальный размер зерен минерала при флотации 0,15–0,01 мм.

Для повышения эффективности флотации применяют коллекторы. Это гидрофильные органические соединения, которые адсорбируются на поверхности минерала так, что полярная часть обращена к адсорбенту, а радикал наружу. Гидрофобность частицы при этом воз-

растает. Часто для этих целей используют ксантогенаты – ROCS_2M , где М – щелочной металл.

Близка к явлениям смачивания и адсорбции адгезия. Это явление возникает в том случае, когда две взаимно нерастворимые жидкости или жидкость и твердое тело, или два твердых тела приводятся в соприкосновение и прилипают друг к другу под действием межмолекулярных сил.

Работа адгезии двух жидкостей определяется по уравнению Дюпре:

$$\frac{A}{S} = \sigma_{1.2} + \sigma_{2.3} - \sigma_{1.3}. \quad (1.84)$$

Для системы жидкость–твердое тело

$$\frac{A}{S} = \sigma_{1.2} + \sigma_{1.2}\cos\theta = \sigma_{1.2}(1 + \cos\theta). \quad (1.85)$$

Кроме адгезии различают еще когезию: слипание двух слоев одного и того же вещества.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение понятиям: сорбция, адсорбция, абсорбция, хемосорбция, десорбция.
2. Почему различно энергетическое состояние частиц, составляющих конденсированную (твердую или жидкую) фазу, на границе раздела фаз и внутри?
3. Что такое поверхностное натяжение? Как оно возникает и как его можно измерить?
4. Какие факторы влияют на свободную энергию поверхности?
5. Какие виды адсорбции вы знаете? Какие из них наблюдаются в системе почва–почвенный раствор–атмосфера?
6. Какие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ)? Как они классифицируются и каковы характерные особенности в строении их молекул? Где применяются ПАВ в сельском хозяйстве?
7. Каково строение адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ на границе раздела газ–водный раствор?
8. Что такое смачиваемость? Как ее можно охарактеризовать количественно?
9. Какие поверхности называются гидрофильными, гидрофобными?

10. Какие факторы влияют на смачиваемость? Как увеличить смачиваемость водой гидрофобной поверхности?

11. Основные положения теории адсорбции Ленгмюра, вывод уравнения адсорбции на границе твердое тело–газ по Ленгмюру? Приведите график, отвечающий изотерме адсорбции Ленгмюра. Каким уравнением она описывается?

12. Объясните смысл констант уравнения Гиббса.

13. В чем сущность хроматографического метода анализа?

14. Что такое капиллярная конденсация?

15. Применим ли принцип Ле Шателье к явлениям адсорбции? Как влияет увеличение температуры на величину удельной адсорбции?

16. Что такое удельная адсорбция, от каких факторов она зависит?

17. Что такое теплота смачивания? Как связана адсорбционная активность поглотителя с теплотой смачивания?

18. Объясните, в каких случаях при адсорбции электролита нарушается электронейтральность поверхности твердой фазы.

19. Что такое обменная адсорбция? Рассмотрите механизм обменной адсорбции на почвенном поглощающем комплексе. Проанализируйте уравнение Никольского.

20. Что такое иониты, в чем сущность действия катионитов, анионитов, где они используются?

Решение типовой задачи

Рассчитайте, пользуясь уравнением Фрейндлиха, сколько органической кислоты может быть поглощено почвой, если в почвенном растворе установилась равновесная концентрация 2,7 ммоль/л. Константы уравнения Фрейндлиха имеют вид: $K = 4,5$; $\frac{1}{n} = 0,4$.

Решение. Уравнение Фрейндлиха имеет в данном случае вид:

$$\Gamma = 4,5 \cdot C^{0,4}.$$

Прологарифмируем его: $\lg \Gamma = \lg 4,5 + 0,4 \lg C$.

Подставим значение C и найдем $\lg \Gamma$, пользуясь таблицей логарифмов: $\lg \Gamma = 0,6532 + 0,4 \cdot \lg 2,7 = 0,6532 + 0,4 \cdot 0,4314$.

Теперь пропотенцируем $\lg \Gamma$ (таблица антилогарифмов).

$$\lg \Gamma = 0,826; \quad \Gamma = 6,70 \text{ ммоль/100 г.}$$

ЧАСТЬ 2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

2.1. Коллоидные системы и их получение.

Очистка коллоидов

Теоретическая часть

Вещества в диспергированном состоянии можно представить в виде совокупности большого числа мелких частиц. В дисперсной системе выделяют две фазы: непрерывную (*дисперсионную среду*) и прерывистую (*дисперсную фазу*).

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируются по различным признакам.

По кинетическим свойствам дисперсной фазы различают свобододисперсные системы, имеющие подвижную дисперсную фазу и связнодисперсные системы, дисперсная фаза которых неподвижна.

*К свобододисперсным системам относятся бесструктурные системы, в которых частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом в одну сплошную сетку и способны независимо перемещаться в дисперсионной среде под влиянием броуновского движения или силы тяжести. Это приводит к тому, что такие системы не оказывают сопротивления сдвиговому усилию, обладают текучестью и всеми остальными свойствами, характерными для обычных жидкостей. К подобным системам относятся *лиозоли, достаточно разбавленные суспензии и эмульсии, аэрозоли.**

*К связнодисперсным системам относятся системы, в которых частицы связаны друг с другом за счет межмолекулярных сил, образуя в дисперсионной среде своеобразные пространственные сетки или каркасы (структуры). Частицы такой структуры могут совершать только колебательные движения. Сюда относятся *капиллярно-пористые тела, мембраны, гели – образовавшиеся из золь в результате потери ими устойчивости, студни, твердые растворы.**

По дисперсности (размеру частиц дисперсной фазы l) системы подразделяются на следующие виды (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Классификация дисперсных систем по размеру частиц

Система	Характер и размеры частиц, м	Гетерогенность и устойчивость
Грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, аэрозоли)	Крупные частицы, 10^{-5} – 10^{-7}	Гетерогенны, неустойчивы
Коллоидно-дисперсные системы (золи)	Коллоидные частицы, 10^{-7} – 10^{-9}	Микрогетерогенны, довольно стойчивы
Истинные растворы	Молекулы, ионы, 10^{-10}	Гомогенны, устойчивы

Характерная для любой гетерогенной системы удельная поверхность ($S_{уд}$), т. е. поверхность (S), приходящаяся на единицу массы (m) или объема диспергируемого вещества (V), определяется по формулам

$$S_{уд} = \frac{S}{m}; \quad S_{уд} = \frac{S}{V}.$$

Степень раздробленности дисперсной системы может быть охарактеризована или поперечным размером частиц a , или обратной величиной $1/a$, называемой *дисперсностью*. Чем меньше размеры частицы, тем больше дисперсность и больше удельная поверхность системы. С ростом удельной поверхности увеличивается доля молекул или атомов, находящихся на поверхности раздела фаз и обладающих избыточной энергией, которую они приобрели в процессе диспергирования, следовательно, в дисперсных системах велика роль поверхностных явлений.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в *агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды* и позволяет выделить девять типов систем. Сокращенно тип записывается в виде дроби, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды (табл. 2.2).

В общем случае все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, принято называть *золями*. Поэтому системы Ж/Г и Т/Г имеют общее название *аэрозоли*, Г/Ж, Ж/Ж, Т/Ж – *лиозоли*. В зависимости от природы дисперсной среды лиозоли называют гидрозолями, алкозолями, бензозолями и др.

Таблица 2.2 – Типы дисперсных систем

Номер	Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Дисперсная система, примеры
1	Твердая	Жидкая	Т/Ж	Золи, суспензии. Пульпы, пасты, илы, бактерии, золи металлов в воде, взвеси
2	Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии. Молоко, природная нефть, кремы, смазки
3	Газообразная	Жидкая	Г/Ж	Пены, газовые эмульсии. Флотационные, противопожарные, мыльные пены
4	Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы. Минералы, бетон, сплавы, ситаллы, композитные материалы, самоцветы
5	Жидкая	Твердая	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели. Адсорбенты, почвы, грунты, некоторые минералы
6	Газообразная	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели. Пемза, силикагель, активные угли, катализаторы в газах
7	Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы). Порошки, табачный дым, угольная, космическая пыль
8	Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туманы). Туман, тучи, кучевые облака
9	Газообразная	Газообразная	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности. Атмосфера Земли. Коллоидные системы отсутствуют

По межфазному взаимодействию между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды системы могут быть *лиофильными* (в воде *гидрофильными*) и *лиофобными* (в воде *гидрофобными*). В лиофильных системах характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (в случае воды – гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы – сольватация (гидратация).

Лиофильные системы термодинамически устойчивы и характеризуются самопроизвольным диспергированием. Так мыла и многие глины самопроизвольно «распускаются» в воде.

В лиофобных системах межмолекулярное взаимодействие слабое, диспергирование происходит за счет внешней работы. Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы, хотя могут быть вполне устойчивы кинетически, существуя длительное время в метастабильном состоянии.

Получение дисперсных систем

Коллоидными растворами называются высокодисперсные гетерогенные системы, в которых хотя бы одно вещество находится в коллоидном состоянии.

*Коллоидное состояние – это высокодисперсное состояние, когда вещество раздроблено до частиц размерами 10^{-9} – 10^{-7} м, невидимых в оптический микроскоп, но представляющих собой агрегаты, состоящие из молекул или ионов, такого множества, что этим частицам присущи свойства отдельной термодинамической фазы, называемой *дисперсной фазой*. Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется *дисперсионной средой*.*

Как видно (см. табл. 2.1), коллоидные растворы по размеру частиц (10^{-9} – 10^{-7} м) занимают промежуточное положение между истинными растворами (10^{-10} м) и грубодисперсными системами (более 10^{-7} м), поэтому они могут быть получены либо соединением отдельных частиц растворенного вещества в более крупные агрегаты, либо диспергированием крупных частиц на более мелкие. В соответствии с этим методы получения коллоидных систем делятся на *конденсационные и диспергационные*. Отдельно стоит метод *пептизации*, заключающийся в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частицы которых уже имеют коллоидные размеры. Наконец, в некоторых случаях коллоидные системы могут образоваться путем *самопроизвольного диспергирования* дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Общими условиями получения коллоидных систем, независимо от метода синтеза, являются:

- нерастворимость или достаточно малая растворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде;
- наличие в системе, в которой образуются частицы, веществ, способных стабилизировать эти частицы, а в случае конденсацион-

ных методов и замедлять (приостанавливать) их рост. Такими веществами могут быть как чужеродные вещества, специально вводимые в систему, так и вещества, образующиеся при взаимодействии дисперсной фазы с дисперсионной средой (стабилизаторы).

Любое вещество можно получить в коллоидном состоянии, если подобрать для него соответствующую среду. Например, хлорид натрия можно получить в коллоидном состоянии при диспергировании его в бензоле, в котором он не растворяется и не образует истинные растворы. Сера хорошо растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор, в воде же она может давать только коллоидный раствор, так как в ней она не растворяется. Разнообразие типов и форм дисперсных систем основывается на многочисленности методов их получения.

Диспергационные методы

Это способы получения лиофобных зелей путем дробления крупных кусков вещества до агрегатов коллоидных размеров.

Особенности диспергационных методов:

- измельчение производится в инертной среде;
- диспергирование является самопроизвольным процессом.

Образование дополнительной межфазной поверхности связано с накоплением дополнительной свободной поверхностной энергии и происходит за счет совершения внешней работы.

В зависимости от вида внешней работы, которая совершается над грубодисперсной системой, диспергационные методы можно подразделить на механические, ультразвуковые, электрические.

Механическое дробление в зависимости от внешнего воздействия делится на способы: резание, раскалывание, удар, раздавливание, истирание. При механическом дроблении или растирании даже в присутствии стабилизатора образуются обычно порошки, размер частиц которых не меньше нескольких микрометров (мкм). Поэтому методы диспергирования значительно уступают методам конденсации по дисперсности полученных систем.

Измельчение до размеров нескольких десятков микрон осуществляется в шаровых, коллоидных мельницах и краскотерах.

Наибольшую степень дисперсности (0,1–1,0 микрона) можно получить в коллоидных мельницах с узким зазором между вращаю-

щимся ротором (10–20 тыс. об/мин) и неподвижным корпусом, частицы разрываются или истираются в зазоре.

Диспергирование с помощью *ультразвуковых* колебаний (более 20000 Гц в секунду) происходит за счет разрывающих усилий и эффективно для веществ с малой прочностью (смола, серы, графита, гипса). Под влиянием ультразвуковых колебаний возникают местные, быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, приводящие к образованию мельчайших полостей – кавитаций, что разрушает твердую фазу.

К *электрическому* диспергированию можно отнести получение золей электрораспылением в вольтовой дуге металлических электродов, погруженных в дисперсионную среду. При прохождении тока через электроды возникает вольтова дуга и образуется облачко высокодисперсного металла. Переменный ток проходит по слою металлического порошка и вызывает в точках неполного касания электрический разряд.

Конденсационные методы

Это способы получения коллоидных растворов путем объединения молекул и ионов в агрегаты коллоидных размеров и превращения системы из гомогенной в гетерогенную (конденсация, кристаллизация, десублимация).

Необходимым условием конденсации и кристаллизации является *пересыщение и неравномерное* распределение вещества в дисперсионной среде (флуктуация концентрации), а также образование *центров конденсации* или *зародышей*.

Конденсационные методы классифицируются по природе сил, вызывающих конденсацию, на физические и химические.

Физическая конденсация:

1. Прямая конденсация из паров путем их охлаждения.
2. Замена растворителя.

Наиболее наглядный пример конденсации из паров – образование тумана (дыма). При понижении температуры пар становится пересыщенным и частично конденсируется, образуя дисперсную фазу. Таким путем получают маскировочный дым при охлаждении паров P_2O_5 , ZnO .

В методе замены растворителя изменяют состав и свойства дисперсионной среды, при этом химический потенциал компонента в

дисперсионной среде становится выше равновесного, что приводит к образованию новой фазы.

Изменение состава среды достигается тем, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, являющуюся для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивающуюся с исходным растворителем. Например, если к исходному раствору серы в этиловом спирте добавить воду, то молекулы серы будут соединяться в частицы дисперсной фазы золя серы, так как сера плохо растворяется в водноспиртовой смеси. Образованием зелей объясняется помутнение одеколona и духов при попадании в них воды.

При химических методах конденсации вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Чтобы получился коллоидный, а не истинный раствор или осадок, необходимо соблюдение следующих условий:

- вещество дисперсной фазы должно быть нерастворимо в дисперсионной среде;
- чтобы скорость образования зародышей кристаллов дисперсной фазы была гораздо больше, чем скорость роста кристаллов. Это условие выполняется обычно тогда, когда концентрированный раствор одного компонента вливается в сильно разбавленный раствор другого компонента при интенсивном перемешивании;
- одно из исходных веществ берется в избытке, именно оно является стабилизатором.

Коллоидные системы можно получить в результате реакций почти всех типов: окисления, восстановления, обмена, гидролиза, разложения и др. О процессе коллоидообразования можно судить по окраске, электропроводности и другим физико-химическим свойствам растворов.

Метод пептизации

При методе *пептизации* измельченный материал (сажа, графит, глина) или осадок вещества промывают небольшим количеством раствора пептизатора, в результате образуется высокодисперсная система. В отличие от других методов получения зелей при пептизации не происходит изменение степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разрыхление.

При пептизации из осадка удаляются коагулирующие ионы или пептизатор адсорбируется коллоидными частицами осадка, что ведет к образованию двойных электрических слоев (ДЭС) или сольватных оболочек вокруг коллоидных частиц и преобладанию, благодаря им, сил сцепления между частицами. Затем частицы равномерно распределяются во всем объеме жидкости. *Таким образом, пептизация является процессом, обратным коагуляции.*

Различают следующие виды пептизации: пептизация промыванием осадка, пептизация осадка электролитом, пептизация поверхностно-активными веществами, химическая пептизация.

Пептизировать осадок можно далеко не всегда, этому препятствуют явления рекристаллизации и старения, приводящие к сращиванию частиц друг с другом. Трудно осуществить пептизацию осадка, полученного коагуляцией золя поливалентными ионами, очень прочно удерживающимися на поверхности адсорбированных их частиц.

Строение мицелл

Строение мицелл в золях рассмотрим на примере строения мицеллы золя иодида серебра AgI в разбавленном растворе иодида калия KI . Внутри мицеллы находится кристалл из молекул AgI . Эту часть мицеллы, согласно терминологии, предложенной Н.Р. Песковым, называют *агрегатом*. На поверхности кристалла находятся достраивающие его ионы Γ , которые придают электрический заряд. Эти ионы являются *потенциалопределяющими*. *Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами называется ядром мицеллы.*

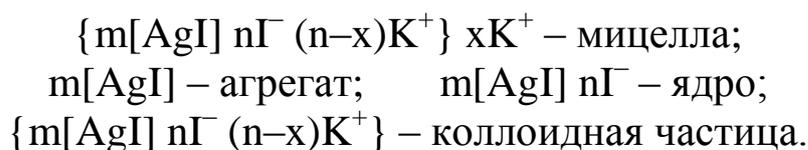
В непосредственной близости от ядра в адсорбционном слое находится часть противоионов K^+ , прочно связанных электростатическими и адсорбционными силами, и в электрическом поле они совместно с ядром движутся к аноду (+). Эти противоионы K^+ вместе с эквивалентным числом потенциалопределяющих ионов Γ формально можно рассматривать как недиссоциированные молекулы.

Ядро вместе с частью прочно связанных с ним противоионов называют коллоидной частицей, которая в отличие от электронейтральной мицеллы всегда имеет заряд (в данном случае отрицательный).

Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферической части мицеллы, образуют диффузный слой, они относительно свободны и в электрическом поле движутся к катоду (-). Граница между

диффузным слоем и коллоидной частицей называется плоскостью или границей скольжения.

Строение мицеллы можно представить в виде формулы



В этой формуле:

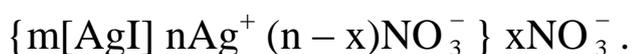
$m[\text{AgI}]$ – соответствует числу молекул AgI , содержащихся в агрегате мицеллы;

$n\Gamma$ – число потенциалопределяющих ионов; как правило, $m \gg n$;

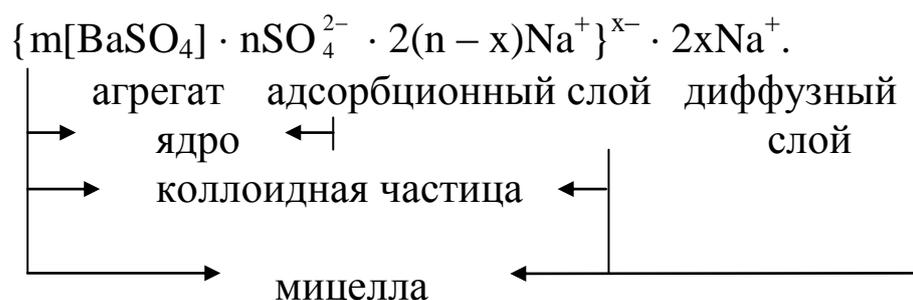
$(n-x)\text{K}^+$ – число противоионов, находящихся в диффузном слое,

$x\text{K}^+$ – в адсорбционном слое, x – общее число противоионов.

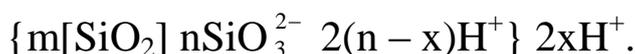
Таким же способом можно записать и мицеллу золя с положительно заряженной частицей, например мицеллу золя AgI в слабом растворе AgNO_3 :



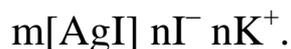
Строение мицеллы золя BaSO_4 можно представить следующей схемой:



Выше рассмотрена мицелла, у которой ионогенная часть образуется в результате адсорбции стабилизирующего электролита. Иногда ионогенная часть мицеллы образуется из самого агрегата мицеллы. Примером такой коллоидной системы служит постаревший гидрозоль диоксида кремния. Поверхность агрегата, взаимодействуя с окружающей его водой, образует метакремниевую кислоту H_2SiO_3 , которая и является стабилизатором. Строение мицеллы:

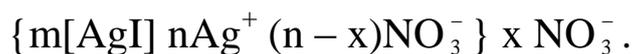


Пользуясь схемами и формулами строения мицелл, следует знать, что мицелла лиозоля не является раз и навсегда сформированной и может претерпевать различные изменения. Так, при введении в золь индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя и радиус мицеллы уменьшается. Противоионы диффузного слоя проникают за плоскость скольжения и $(n - x)$ возрастает, а x уменьшается, и, например, мицелла золя AgI , для которой стабилизатором является KI , будет в этом случае иметь вид:



Если вводимый электролит имеет противоионы, отличные от противоионов мицеллы, идет обмен противоионами.

При введении в золь электролита, один из ионов которого способен достраивать кристаллическую решетку, может измениться число потенциалопределяющих ионов и потенциалопределяющий электролит может смениться, что ведет к перезарядке коллоидной частицы, например, при введении избытка $AgNO_3$ к золю AgI , стабилизированному KI :



Очистка коллоидных систем

В золях, полученных тем или иным методом, помимо мицелл, электролита-стабилизатора и растворителя содержатся низкомолекулярные примеси. Например, золь $AgNO_3$, полученный в результате взаимодействия $AgNO_3$ и KI , всегда содержит значительное количество индифферентного электролита KNO_3 . Примеси могут попадать в коллоидные системы вследствие загрязненности исходных веществ или по другим причинам.

Чужеродные электролиты понижают стабильность полученного золя, и их приходится очищать. Низкомолекулярные примеси можно удалить из лиозолей с помощью диализа, электродиализа и ультрафильтрации.

Диализ основан на способности молекул малых размеров или ионов проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные частицы золя через мембраны пройти не могут. Простейший диализатор представляет собой мешочек из полупроницаемого мате-

риала, в который заливается очищаемый золь. Мешочек опускается в сосуд с водой.

В настоящее время существует много усовершенствованных конструкций диализаторов, обеспечивающих более быстрый процесс диализа. Интенсификация процесса достигается путем увеличения поверхности, через которую идет диализ, уменьшением слоя диализуемой жидкости, частой или непрерывной сменой внешней жидкости (например воды) и нагреванием.

Природа мембраны в зависимости от системы, подвергаемой диализу, может быть различной. Ранее в качестве мембран использовали бычий пузырь или пергамент. В настоящее время часто используют мембраны, приготовленные из раствора нитрата целлюлозы. Они удобны, так как их можно изготовить с порами любого диаметра.

Длительный диализ обуславливает не только удаление из раствора примесей, но и вывод стабилизатора, что может привести к коагуляции.

Электродиализ. В тех случаях, когда примеси являются электролитами, диализ можно ускорить путем наложения электрического поля. Схема простого электродиализатора состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками. В боковых камерах установлены электроды, и в них непрерывно подается и отводится дистиллированная вода, являющаяся внешней жидкостью средней камеры, в которую подается очищаемый золь. Электродиализ особенно эффективен после предварительной очистки путем обычного диализа, когда скорость диффузии из-за падения градиента концентрации электролитов между золем и водой мала и можно применять электрическое поле большого напряжения, не боясь сильного нагревания золя.

Ультрафильтрация. Это диализ, проводимый под давлением. Ультрафильтрация по существу не метод очистки зольей, а метод их концентрирования, причем повышается концентрация только дисперсной фазы, состав же дисперсионной среды остается практически постоянным.

Если после частичной ультрафильтрации золь разбавить чистым растворителем до прежнего содержания дисперсионной среды, он будет содержать меньше низкомолекулярных веществ, но также меньше и стабилизирующих электролитов.

Применяя ультрафильтры различной пористости, можно разделить коллоидную систему на более монодисперсные фракции и определить дисперсность этих фракций.

Существует много устройств для ультрафильтрации. Так как ультрафильтрация проводится под давлением, то мембрана либо накладывается на пластинку с меньшими отверстиями, служащую для нее опорой, либо непосредственно получается на стенках неглазурованного сосуда.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое дисперсная система? Дайте определения понятиям дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности. Как классифицируют дисперсные системы (приведите все способы)?

2. Приведите классификацию дисперсных систем по степени дисперсности.

3. Приведите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды.

4. В чем сходство и в чем различие растворов высокомолекулярных соединений и лиофобных коллоидов?

5. Дайте определение понятию коллоидный раствор. Сравните свойства истинных и коллоидных растворов.

6. Кратко опишите основные методы получения коллоидных растворов.

7. Что такое химическая и физическая конденсация?

8. Какие условия должны соблюдаться при получении золя методом химической конденсации?

2.2. Электрические свойства коллоидных систем

Теоретическая часть

К электрокинетическим явлениям относятся электрофорез, электроосмос, потенциал седиментации и потенциал течения. Первые два явления открыты в 1808 г. Ф.Ф. Рейссом, вторые несколько позже: потенциал седиментации – Дорном в 1878 г. (иногда его называют эффектом Дорна), потенциал протекания – Квинке в 1859 г.

Электрофорезом называется движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля. Электрофорез можно наблюдать в U-образной трубке, заполненной дисперсной системой с жидкой дисперсионной средой.

Если в U-образной трубке поставить кварцевую диафрагму, то при наличии внешнего электрического поля будет наблюдаться движение дисперсионной среды к отрицательному электроду. Это явление называется электроосмосом.

Оба явления обусловлены наличием заряда на поверхности раздела частица–жидкость или жидкость–мембрана.

Потенциал течения возникает при движении жидкости через пористую диафрагму под влиянием приложенной извне силы и распределяется по длине диафрагмы. Это явление по своей физической сути противоположно электроосмосу.

Потенциал седиментации возникает при осаждении частиц в гравитационном поле, распределяется по длине трубки и по своей сути противоположен электрофорезу.

По современным представлениям заряд коллоидных частиц лиозолей обусловлен существованием на их поверхности двойного электрического слоя, или сокращенно ДЭС, который возникает за счет избирательной адсорбции одного из ионов раствора или за счет ионизации поверхностных молекул вещества. Выглядит это следующим образом.

Пусть в растворе KI находятся кристаллы AgI. Иодид-ионы как потенциалоопределяющие будут достраивать кристаллическую решетку частиц, заряжая их отрицательно. Противоионы калия находятся в растворе вблизи межфазной границы. Весь комплекс нейтрален, называется мицеллой и изображается в виде формулы $[nAgI \cdot m\Gamma \cdot (m - x) K^+] xK^+$.

Возникновение ДЭС по второму механизму происходит на частицах водного золя диоксида кремния. В этом случае диоксид гидратируется с образованием кремниевой кислоты, которая диссоциирует по схеме $H_2SiO_3 = SiO_3^{2-} + 2H^+$.

Ионы водорода переходят в раствор, а поверхность заряжается отрицательно.

Строение ДЭС

ДЭС обычно рассматривают как конденсатор, состоящий из двух обкладок, одна из них связана с дисперсной фазой, другая – с дисперсионной средой.

По теории Гельмгольца ДЭС – это плоский конденсатор, одна из обкладок которого находится на поверхности твердого тела, другая с противоположным зарядом – в жидкости. Падение потенциала в такой модели линейно. Схема такого слоя представлена на рисунке 2.1.

Поверхностный заряд определяется по формуле

$$\sigma = \frac{\varepsilon\varphi_0}{4\pi\delta},$$

где ε – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды между обкладками; φ_0 – разность потенциалов между дисперсной фазой и раствором; δ – расстояние между обкладками.

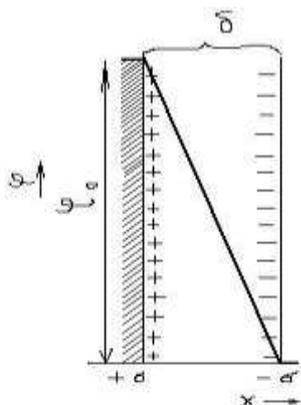


Рис. 2.1. Схема ДЭС по Гельмгольцу

Анализ этих представлений показал, что при таком строении ДЭС электрокинетические явления наблюдаться не будут.

Позже появилась теория Гуи-Чэпмена, причем каждый из ученых предложил ее независимо от другого. По представлениям этой теории ДЭС состоит из плотной и диффузной частей. Диффузная часть возникает из-за теплового движения ионов, благодаря ее наличию падение потенциала в ДЭС имеет криволинейный характер.

На рисунке 2.2. представлена схема строения ДЭС по Гуи-Чэпмену.

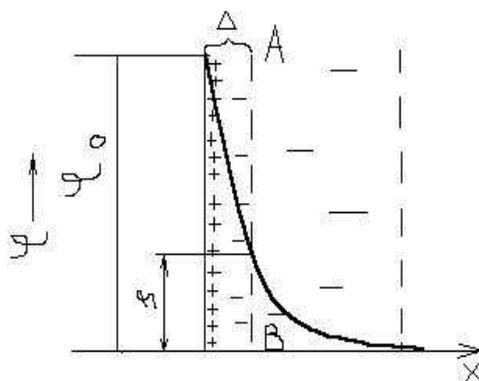


Рис. 2.2. Строение ДЭС по Гуи-Чэпмену

Число противоионов по мере удаления от границы раздела уменьшается в соответствии с законом распределения Больцмана и для точки с потенциалом φ_x определяется по формулам

$$C_+ = C_\infty \exp\left(\frac{-Fz\varphi_x}{RT}\right),$$

$$C_- = C_\infty \exp\left(\frac{Fz\varphi_x}{RT}\right),$$

где z – валентность иона; C_+ , C_- – концентрация катиона и аниона соответственно; C_∞ – концентрация для точки $\varphi_\infty = 0$.

По Больцману, $Fz\varphi_x$ – работа переноса 1 моля ионов из объема раствора ($\varphi = 0$) до точки $\varphi_{\text{ч}} \cdot \varphi_{\text{ч}} = \varphi_\infty = 0$

При $x = \infty$, $\varphi_x = \varphi_\infty = 0$, а при $x = 0$, $\varphi_x = \varphi_0$.

Линия AB на рисунке 2.2. – это плоскость скольжения при перемещении жидкой и твердой фаз. В этой точке реализуется потенциал ζ (дзета-потенциал), или электрокинетический потенциал. Именно он определяет перемещение фаз при наложении электрического поля.

Если ввести в систему индифферентный электролит, то общий скачок потенциала не изменится. Однако при этом будет уменьшаться толщина диффузного слоя, так как для компенсации заряда потенциалопределяющих ионов требуется одно и то же число противоионов. Происходит сжатие ДЭС и меняется распределение в нем потенциала. Изменяется и дзета-потенциал, как это наглядно представлено на рисунке 2.3.

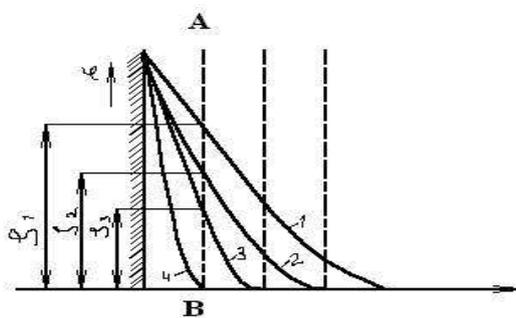


Рис. 2.3. Влияние индифферентного электролита на толщину ДЭС и дзета-потенциал (концентрация электролита растет от 1 к 4)

При некоторой концентрации дзета-потенциал исчезает (кривая 4). Для количественной характеристики ДЭС используются понятия

дифференциальная и интегральная ёмкость: $\partial\sigma/\partial\varphi_0$ и σ/φ_0 соответственно.

Теория Гуи–Чэпмена не объясняет целый ряд фактов, таких как влияние многовалентных ионов, ионов разной природы на дзета-потенциал. Она неприемлема для концентрированных коллоидных растворов.

В 1924 году была предложена теория Штерна, которая объединила обе рассмотренные выше теории.

По Штерну, несколько первых слоев противоионов притягиваются к стенке под влиянием электростатических и адсорбционных сил так, что часть противоионов находится близко у поверхности и образует плоский конденсатор толщиной δ . В этом слое, который часто называют слоем Гельмгольца, наблюдается резкое падение потенциала. Остальные противоионы образуют диффузную часть ДЭС, которую называют слоем Гуи. Теория Штерна позволяет убрать противоречия теории Гуи–Чэпмена.

Электрофорез и электроосмос

Существование рассмотренных выше явлений электрофореза и электроосмоса объясняется наличием ДЭС у межфазной границы. Эта идея была выдвинута Клинке и развита Гельмгольцем, который в своих представлениях исходил из следующих положений.

1. Заряды жидкости и твердой фазы на поверхности раздела параллельны друг другу, противоположны по знаку и образуют ДЭС.

2. Толщина ДЭС близка к молекулярным размерам.

3. При электрокинетических явлениях слой жидкости, прилегающий к поверхности твердой фазы, неподвижен, остальная жидкость у этой поверхности подвижна, и для нее справедлив закон трения для нормальных жидкостей.

4. Течение жидкости в ДЭС ламинарно и выражается обычными гидродинамическими уравнениями.

5. ДЭС подобен плоскопараллельному конденсатору.

6. Распределение зарядов ДЭС не зависит от напряженности прилагаемого электрического поля.

7. Твердая фаза – диэлектрик, жидкость проводит электрический ток.

На рисунке 2.4. приведена схема ДЭС по Гельмгольцу.

При наложении электрического поля противоположные ионы жидкости стремятся сдвинуться к катоду. Вместе с ними стремится передвигаться вся жидкость, в то время как твердая поверхность должна двигаться в противоположном направлении. В зависимости от того, какая фаза неподвижна, наблюдается электрофорез или электроосмос.

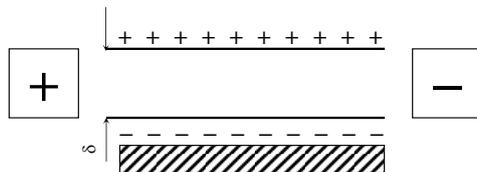


Рис. 2.4. Поведение ДЭС при электрокинетических явлениях

Если смещать одну фазу относительно другой, то происходит перенос зарядов и возникает электрический ток и разность потенциалов. В зависимости от того, передвигается жидкость относительно неподвижной стенки или твердые частицы в жидкости, наблюдается потенциал течения или потенциал седиментации.

Практическое использование электрокинетических явлений

Электрофорез используется для нанесения покрытий на разные поверхности. Метод обеспечивает высокую кроющую способность и позволяет получать равномерные покрытия на деталях сложного профиля. Обычно один из электродов является покрываемой деталью, а вторым электродом служит ёмкость с суспензией, дисперсная фаза которой наносится на поверхность. Процесс электрофореза включает подвод частиц к электроду, коагуляцию их в приэлектродном пространстве, электродные реакции.

Электроосмос используют для удаления влаги при осушке плотин, для пропитки материалов разными веществами. Электроды представляют собой полые металлические трубы с отверстиями. Жидкость собирается в одном из электродов, откуда ее откачивают насосом. Используется также явление, которое называют электроосмотической фильтрацией, где сочетаются два процесса: фильтрация под действием приложенного давления и электроосмотический перенос жидкости в электрическом поле. Применение электроосмоса ограничено большим потреблением электроэнергии.

Вопросы для самопроверки

1. Представьте строение мицеллы лиофобного золя. Каковы причины существования двойного электрического слоя мицеллы?
2. Какие скачки потенциалов выделяют в мицелле? В каком соотношении друг с другом они находятся?
3. Опишите строение мицеллы золя кремниевой кислоты. Какое значение имеет этот золь для образования минеральных почвенных коллоидов?
4. Причины появления электрокинетических явлений.
5. Какие электрокинетические явления существуют в природе?
6. Физический смысл электрокинетического ξ -потенциала.
7. Формула для расчета электрокинетического потенциала и обработка экспериментальных данных.
8. Что такое электрофорез? Как связана величина ξ -потенциала со скоростью электрофореза?
9. Что такое электроосмос? От каких факторов зависит величина электроосмоса?
10. Какие электрокинетические явления обратны электрофорезу и электроосмосу и почему?
11. Практическое применение электрофореза.

Решение типовых задач

1. Опишите порядок построения схемы мицеллы.

Решение. Знание строения мицеллы помогает найти знак заряда иона стабилизатора и всей коллоидной частицы. Зная знак заряда коллоидной частицы, можно предсказать влияние электролитов на коагуляцию (правило значности и валентности Шульце-Гарди), возможность взаимной коагуляции зольей, условия пептизации.

Удобно сначала усвоить написание схемы строения мицеллы для золя, полученного по реакции обмена. При этом необходимо:

1) Записать уравнение реакции, приводящее к получению золя, например: $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$.

2) Установить состав агрегата коллоидной частицы. Это вещество, образующее осадок – AgCl ; хлористое серебро имеет ионную кристаллическую решетку, состоит из ионов Ag^+ и Cl^- . Состав агрегата – $m[\text{AgCl}]$ (m – некоторое число).

3) Установить, какое из веществ находится в избытке. Как правило, в условии получения золя указаны концентрации и количества сливаемых растворов. Например, 10 мл 0,01 н. раствора AgNO_3 и 5 мл 0,01 н. раствора KCl . В избытке – AgNO_3 .

4) Сравнить ионы вещества, находящиеся в растворе в избытке, с ионами, входящими в состав агрегата:

агрегат – Ag^+Cl^- , вещество в избытке – AgNO_3 .

Одноименные или близкие по химической природе ионы могут быть ионами-стабилизаторами (потенциалопределяющими ионами), ионы-стабилизаторы в данном случае Ag^+ .

5) Записать выделенные две части мицеллы – агрегат и слой потенциалопределяющих ионов в ядро мицеллы. В нашем случае это $m[\text{AgCl}] \cdot n\text{Ag}^+$.

6) Обратить внимание на заряд образующейся системы, в данном случае – положительный.

7) Выбрать противоионы. Это тоже ионы вещества, находящиеся в избытке. В данном случае AgNO_3 дает:



потенциалопределяющие ионы противоионы

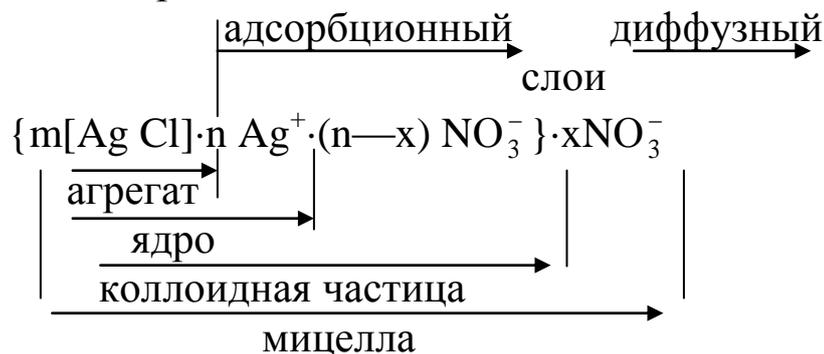
8) Продолжить схему строения мицеллы, записав слой противоионов. Противоионы взаимодействуют со слоем потенциалопределяющих ионов кулоновскими силами. Поэтому число этих ионов ($n - x$) несколько меньше количества потенциалопределяющих ионов (n).

9) Зафиксировать знак заряда записанной вами системы коллоидной частицы

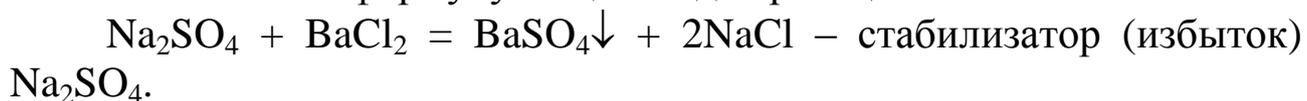
$m\text{AgCl}$	$n\text{Ag}^+$	$(n - x) \text{NO}_3^-$
агрегат не заряжен	положительно заряженный слой	отрицательно заряженный слой

Поскольку $n > (n - x)$, то вся система заряжена положительно.

10) Завершить запись мицеллы, указав диффузный слой, который состоит из остальных противоионов.



2. Напишите формулу мицеллы для реакции:

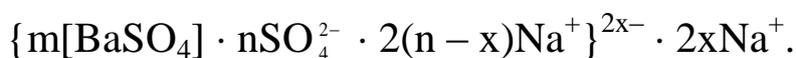


Решение. Сульфат бария выпадает в осадок, его молекулы объединяются и образуют *агрегат* коллоидной частицы $m[\text{BaSO}_4]$. На поверхности агрегата адсорбируются из раствора ионы стабилизатора SO_4^{2-} , близкие по природе к составу ядра и способные достраивать его кристаллическую решетку, создавая при этом электрический заряд, в данном случае отрицательный. Эти адсорбированные ионы называются *потенциалопределяющими*.

Отрицательно заряженная частица притягивает из раствора ионы противоположного знака – *противоионы* Ba^{2+} . Противоионы находятся в движении и часть их адсорбируется на частице. Адсорбированные потенциалопределяющие ионы и противоионы образуют двойной электрический слой, характеризующий скачок потенциала коллоидной частицы.

Другая часть противоионов находится в жидкой фазе и образует подвижный диффузионный слой. Ядро вместе с адсорбционным слоем называется коллоидной частицей и имеет заряд, одинаковый с зарядом потенциалопределяющего иона. Коллоидная частица и противоионы диффузного слоя образуют мицеллу. Заряд мицеллы равен нулю.

Строение мицеллы золя BaSO_4 можно представить следующей схемой:



$m[\text{BaSO}_4]$ – агрегат;

$m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{SO}_4^{2-}$ – ядро;

$\{m[\text{BaSO}_4] \cdot n\text{SO}_4^{2-} \cdot 2(n-x)\text{Na}^+\}^{2x-}$ – коллоидная частица;

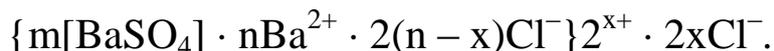
$2(n-x)\text{Na}^+$ – адсорбционный слой противоионов;

$2x\text{Na}^+$ – диффузный слой противоионов.

3. В каком порядке следует сливать растворы Na_2SO_4 и BaCl_2 , чтобы получить коллоидную частицу, несущую положительный электрический заряд?

Решение. В примере 1 получена коллоидная частица с отрицательным зарядом. Чтобы перезарядить ее, необходимо взять в качестве стабилизатора (в избытке) раствор BaCl_2 и к нему приливать раствор Na_2SO_4 . В данном случае в качестве потенциалопределяющих

ионов будут адсорбироваться ионы Ba^{2+} , и частица приобретет положительный заряд, противоионы – Cl^- . Формула образующейся мицеллы будет иметь вид:



4. Вычислить величину ξ -потенциала гидрозоля сульфида мышьяка (III), если градиент внешнего поля при электрофорезе составил 3,5 В/см, а скорость перемещения частиц золя равнялась 0,002 см/с.

Решение. ξ -потенциал, связанный с зарядом коллоидной частицы, – важная характеристика устойчивости золя. Величину ξ -потенциала находят по данным электрофореза с использованием формулы

$$\xi_B = \frac{4\pi\eta u}{HD} \cdot 300^2,$$

где η – вязкость, пуазы; u – скорость перемещения частиц, см/сек; H – градиент внешнего поля, В/см; D – диэлектрическая проницаемость среды.

Подставляя в формулу $\pi = 3,14$, η (для воды) = 0,01 пуаз, D (для воды) = 81 и учитывая множитель 300^2 , получим:

$$\xi_B = 139,55 \cdot \frac{u}{H}.$$

Подставляя в формулы данные задачи, получим:

$$\xi_B = 139,55 \cdot \frac{0,002}{3,5} = 0,0797 \cdot B = 79,7 \text{ мВ}.$$

5. Определите электрокинетический потенциал коллоидов 20-процентного раствора сахарозы при градиенте внешнего электрического поля 400 В/м, относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon = 69,1$, вязкости $\eta = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Па·с и скорости электрофореза $v = 13,5$ мкм/с.

Решение:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot v \cdot \psi}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \overset{\circ}{A}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 13,5 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 0,66}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 69,4 \cdot 400} = 0,09 \text{ В} = 90 \text{ мВ}.$$

6. Найдите значения потенциала течения, если через мембрану продавливается 42,4-процентный раствор спирта при следующих условиях: $\Delta P = 20 \cdot 10^{-3}$ Па, удельная электропроводность $\chi = 1,3 \cdot 10^{-3}$ См·м⁻¹, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 41,3$, вязкость $\eta = 0,9 \cdot 10^{-3}$ Па·с, электрокинетический потенциал $\zeta = 6 \cdot 10^{-3}$ В.

Решение. Согласно формуле

$$E_T = \frac{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta_k} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 41,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-3}}{0,9 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2}} = 3,75 \text{ мВ.}$$

7. Чему равен электрокинетический потенциал при протекании 0,01 М раствора КСl через керамический фильтр под избыточным давлением (ΔP) $3,1 \cdot 10^{-4}$ Па и потенциале течения $E_T = 1,2 \cdot 10^{-2}$ В. При 298 К вязкость раствора $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4}$ Па·с, удельная электропроводность $\chi = 0,141$ См·м⁻¹, относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 78,5$.

Решение. Из формулы получаем

$$\zeta = \frac{E_T \cdot \eta \cdot \chi}{\Delta P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141}{3,1 \cdot 10^{-4} \cdot 78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}} = 0,007 \text{ В} = 70 \text{ мВ.}$$

2.3. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Теоретическая часть

Обычные коллоидные системы в отличие от молекулярных растворов обладают большим запасом свободной энергии вследствие наличия поверхности раздела частиц, а поэтому термодинамически неравновесны и агрегативно неустойчивы. Огромная удельная поверхность дисперсной фазы создает избыток поверхностной энергии, которая, согласно второму закону термодинамики, стремится к наименьшему значению, что связано с уменьшением поверхности раздела между частицами и средой. Это вызывает переход системы в такое состояние, когда частицы начинают объединяться в агрегаты – коагулировать. Проблема устойчивости коллоидных систем – одна из самых важных и сложных в коллоидной химии; имеет практическое значение в биологии, геологии, земледелии, технике.

Коллоидные системы обладают весьма различной устойчивостью, некоторые существуют секунды после их образования, другие – длительное время. В истории науки известен случай особо высокой устойчивости коллоидных растворов золота, приготовленных Фарадеем 100 лет назад. Объяснить длительное существование принципиально неустойчивых коллоидных систем только малой концентрацией золя и, следовательно, редким столкновением частиц нельзя, так как концентрация дисперсной фазы может быть доведена до 10 %. Для выяснения причин относительной устойчивости подобных систем следует прежде всего определить, о каком виде устойчивости идет речь. Песков еще в 1922 году ввел понятие о различных видах устойчивости – седиментационной (кинетической) и агрегативной.

Седиментационной называется устойчивость дисперсной фазы по отношению к силе тяжести и связана с диффузией и броуновским движением. Нарушение ее и, как следствие, разрушение системы (разделение фаз) может быть вызвано:

а) седиментацией частиц, характерной для грубодисперсных систем, приводящей к оседанию (или всплыванию) дисперсной фазы. Высокодисперсные системы кинетически устойчивы, для них характерно установление диффузионно-седиментационного равновесия;

б) изотермической перегонкой частиц вещества дисперсной фазы в более крупные с последующей седиментацией. В замкнутом пространстве крупные капли или кристаллы растут за счет мелких вследствие большего давления насыщенного пара малых капель или кристалликов. Такая неустойчивость зольей, выражающаяся в появлении более крупных частиц, проявляется тем быстрее, чем больше нерастворимость дисперсной фазы. Регулируя растворимость дисперсной фазы путем изменения состава дисперсионной среды или температуры, можно влиять на скорость процесса в жидкой среде;

в) потерей агрегативной устойчивости в результате объединения частиц, приводящего к коагуляции дисперсной фазы. Такое объединение частиц силами молекулярного притяжения может привести к образованию сплошной структурированной системы, обладающей фазовой устойчивостью.

Коагуляция – процесс слипания частиц под действием сил молекулярного притяжения, образование более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз – разрушением дисперсной системы.

Агрегативная устойчивость может быть определена как способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы. Возникающие в результате агрегативной устойчивости коагуляты представляют собой осадки (или всплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, хлопьевидные, волокнистые, кристаллоподобные.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем в очень сильной степени зависит от состава дисперсионной среды и может быть резко изменена введением в нее даже очень малых количеств чужеродных электролитов. По влиянию добавок электролитов на устойчивость коллоидные системы можно разделить на два класса: лиофобные и лиофильные системы.

В лиофобных системах при добавлении электролитов резко увеличивается скорость коагуляции. После перехода через некоторый предел – критическую концентрацию – скорость коагуляции достигает максимального значения, характеризующего быструю коагуляцию.

Леофильные коллоидные системы коагулируют, если концентрация прибавляемого электролита велика (порядка молей на литр). Критические концентрации электролитов для лиофобных систем (в отличие от лиофильных) резко уменьшаются с ростом заряда противоионов, эта особенность говорит о том, что устойчивость лиофобных золь обусловлена электрическим зарядом их частиц. В лиофильных системах коагуляция вызывается десольватирующими агентами и дисперсные системы оказываются тем более устойчивыми, чем сильнее развиты сольватные оболочки. Ясно, что механизм устойчивости и природа лиофобных дисперсных систем иная, чем у лиофильных. Наиболее полно изучены лиофобные системы, на устойчивости и коагуляции которых мы и остановимся.

Коагуляция электролитами

Коагуляция коллоидных систем может происходить под влиянием ряда факторов – старения системы, изменения концентрации дисперсной фазы, изменения температуры, механических воздействий, света и т. д. Но наиболее важное теоретическое и практическое значение имеет коагуляция при добавлении электролитов.

Коагуляцию способны вызвать все электролиты, существенно лишь, чтобы концентрация этих электролитов в системе была достаточно велика для того, чтобы сжать двойной электрический слой и

этим понизить энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц при их столкновении. Коагулирующим действием в электролите обладают не все ионы, а только те, которые имеют заряд, одинаковый с зарядом противоиона мицеллы (или, что то же, заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы). Таким образом, для зольей с отрицательно заряженными частицами коагулирующими ионами являются катионы, а для зольей с положительными частицами – анионы.

Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина (γ), получившая название порога коагуляции и обычно выражаемая в моль/л или мг-экв/л, очевидно, отвечает сжатию двойного электрического слоя до той степени, когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания.

Начало коагуляции может быть определено по разным признакам: по изменению окраски золя, появлению мути, началу выделения дисперсной фазы в осадок и т. п. Порог коагуляции зависит от концентрации золя. Величина эта является относительной характеристикой и всегда необходимо точно указывать условия, в которых проводилось определение порога коагуляции.

В 1882 году Шульце установил, что коагулирующая сила иона тем больше, чем выше его валентность. Эта зависимость была подтверждена Гарди и получила название *правило Шульце-Гарди*, или правило значимости. Это правило не дает прямой пропорциональности между валентностью иона и его коагулирующим действием, коагулирующая сила возрастает гораздо быстрее валентности. Так, для золя As_2S_3 Шульце нашел следующие соотношения коагулирующей силы одно-, двух- и трехвалентных катионов: 1 : 20 : 350; Фрейндлих для того же золя и тех же катионов вывел ряд: 1 : 7 : 531; Пиктон и Линдер – ряд: 1 : 20 : 1500. Эти несовпадения связаны с трудностью получения одинаковых по характеристикам зольей и соблюдением полностью одинаковых условий определения порогов коагуляции.

Далее было установлено, что коагулирующая сила ионов одной и той же валентности возрастает с увеличением радиуса иона.

Своеобразно коагулирующее действие проявляется у органических ионов. Положительно заряженные органические ионы у алкалоидов и красителей действуют гораздо сильнее, чем ионы неорганических электролитов. Это объясняется высокой адсорбционной спо-

способностью больших органических ионов, обладающих хорошей поляризуемостью.

В своих исследованиях Гарди показал, что коагуляция должна наступать в изоэлектрической точке, когда ξ -потенциал частиц равен нулю. Однако позднее было установлено, что коагуляция наступает при достижении некоторого критического значения ξ -потенциала, для многих систем это значение близко к 30 мВ и мало зависит от вида электролита.

Разрабатывались различные теории коагуляции электролитами, в настоящее время общепризнанной является физическая теория коагуляции, базирующаяся на общих принципах статистической физики, теории растворов и теории действия молекулярных сил. Первые количественные расчеты были произведены Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау в конце 30-х начале 40-х годов. Аналогичный подход к изучению устойчивости коллоидных систем был развит в работах голландских исследователей Фервея и Овербека. По начальным буквам основных авторов физической теории коагуляции ее часто называют теорией ДЛФО.

При рассмотрении коагуляции коллоидных систем различают два предельных случая:

1) нейтрализационную коагуляцию, когда потеря устойчивости происходит в результате разрядки коллоидных частиц и уменьшения их φ_0 -потенциала;

2) концентрационную коагуляцию, при которой потеря устойчивости связана не с падением φ_0 -потенциала, а вызвана сжатием диффузного двойного электрического слоя.

Нейтрализационная коагуляция наблюдается у золь со слабо заряженными частицами, обладающими низкими значениями φ_0 -потенциала. Коагуляция происходит при снижении электрического заряда частиц из-за уменьшения адсорбции потенциалопределяющих ионов. В результате уменьшения заряда электрические силы отталкивания между частицами ослабевают, частицы при сближении слипаются и выпадают в осадок.

По теории Б.В. Дерягина можно вычислить, при каком значении φ_0 -потенциала должен исчезнуть электрический барьер, т. е. когда результирующая потенциальная кривая должна только в одной точке коснуться оси абсцисс (пунктирная кривая на рис. 2.5).

При малом φ_0 -потенциале связь между критическим потенциалом $\varphi_{0 \text{ крит.}}$, при котором энергетический барьер исчезает, и толщиной $1/\chi$ (или h) диффузных слоев двух коллоидных частиц выражается формулой

$$\varphi_{0 \text{ крит.}} = \sqrt{C \frac{A}{\varepsilon 1/\chi}} = \sqrt{C \frac{A\chi}{\varepsilon}},$$

где C – константа; A – постоянная притяжения; ε – диэлектрическая проницаемость раствора.

Связь между $\varphi_{0 \text{ крит.}}$ и χ была эмпирически установлена Эйлером и Корфом еще в 1940 году:

$$\varphi_0^2 h = \varphi_0^2 \frac{1}{\chi} = C \frac{A}{\varepsilon} > < B,$$

где B – некоторая критическая величина, определяемая из опыта.

Соотношение $\varphi_0^2 h < B$ – условие коагуляции, а $\varphi_0^2 h > B$ – условие устойчивости системы.

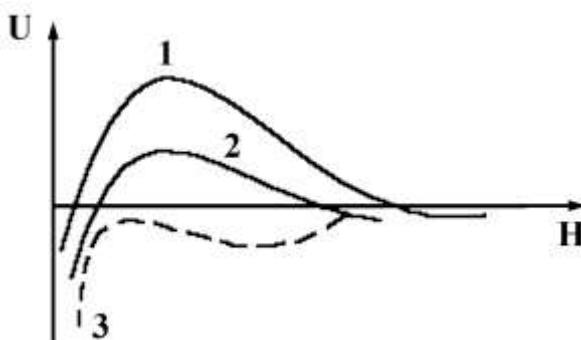


Рис. 2.5. Потенциальные кривые, характеризующие изменение энергии взаимодействия двух коллоидных частиц от расстояния H между их поверхностями. Нумерация кривых возрастает с уменьшением φ_0 -потенциала

Для достаточно разбавленных растворов электролитов, когда толщина диффузного слоя велика, и для малых значений φ_0 -потенциала можно принять, что он довольно близок к ξ -потенциалу. Однако использование ξ -потенциала как критерия устойчивости коллоидных систем связано в основном с тем, что ξ -потенциал сравнительно легко экспериментально измерять и в определенных условиях его изменение сходно с изменением φ_0 -потенциала, но отождествлять

их неправильно и в ряде случаев может привести к неправильным результатам.

Концентрационная коагуляция наблюдается обычно у зольей с сильно заряженными частицами при увеличении концентрации индифферентного электролита в системе. Это позволяет не учитывать изменение φ_0 -потенциала. Единственной причиной коагуляции является чисто электростатический эффект сжатия двойного электрического слоя.

В предельном случае потенциал поверхности – φ_0 -потенциал – при коагуляции может сохранять достаточно высокие значения (более 100 мВ). ξ -потенциал при увеличении концентрации раствора электролита может значительно падать и теряться соответствие его с φ_0 -потенциалом.

Чтобы понять механизм концентрационной коагуляции, необходимо помнить о зависимости сил электростатического взаимодействия от φ_0 -потенциала. По мере возрастания φ_0 -потенциала сила электростатического отталкивания между коллоидными частицами стремится к конечному пределу уже при значениях потенциала поверхности, превышающих 100 мВ, и не зависит от значений φ_0 -потенциала.

Если коллоидные частицы заряжены достаточно сильно, то их взаимодействие зависит только от заряда противоионов, экранирующих действие внутренней обкладки двойного слоя и обуславливающих его величину. При добавлении к системе индифферентного электролита происходит сжатие диффузной части двойного электрического слоя и толщина ионных атмосфер уменьшается. Одновременно увеличивается глубина вторичного потенциального минимума, что приводит к увеличению вероятности дальнейшей агрегации (рис. 2.6).

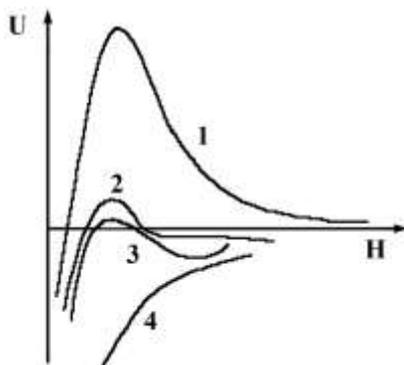


Рис. 2.6. Изменение вида результирующих кривых, характеризующих парное взаимодействие частиц, при увеличении содержания электролита. Нумерация кривых растет с уменьшением φ_0 -потенциала

Энергетический барьер на диаграмме энергия взаимодействия – расстояние между коллоидными частицами исчезает, когда достигнут порог коагуляции γ .

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6},$$

где C – константа, слабо зависящая от асимметрии электролита, т. е. от отношения числа зарядов катиона и аниона; e – заряд электрона; z – валентность противоиона.

Порог концентрационной коагуляции не зависит от ϕ_0 -потенциала, но зависит от значения постоянной A , диэлектрической проницаемости ε раствора, температуры T и валентности z противоиона. Значение порога коагуляции для одно-, двух-, трех- и четырехвалентных ионов должно относиться как $1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6$ или как $1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$. В некоторых случаях этот ряд согласуется с опытными данными, выраженными в правиле Шульце-Гарди.

Обобщая все сказанное выше о нейтрализационной и концентрационной коагуляции, можно сделать следующие выводы.

Когда потенциал ϕ_0 частиц невысок, устойчивость золя зависит от значения потенциала поверхности, а адсорбционные явления определяют коагуляционный процесс (правило Эйлера-Корфа). Для объяснения коагуляции золя с сильно заряженными частицами теория ДЛФО исходит из представлений о сжатии двойного электрического слоя, согласно которым объясняется правило Шульце-Гарди. Оба правила приложимы к зольям одной и той же природы, а иногда при одинаковом составе электролита.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется коагуляцией? Какие причины вызывают коагуляцию?
2. Какие два вида устойчивости коллоидных растворов принято выделять? Дайте характеристику каждому из них.
3. Какие факторы способствуют коагуляции коллоидов? Как изменяется величина ξ -потенциала коллоидной частицы при увеличении концентрации постороннего электролита в растворе?
4. Каков механизм коагуляции коллоидов электролитами?

5. Сформулируйте правило, отражающее влияние электролитов на процесс коагуляции. Укажите, какой из электролитов обладает большей коагулирующей силой – NaCl или Na₂SO₄ – для золя, полученного сливанием 0,01 н. раствора AgNO₃ и 0,001 н. раствора NaCl.

6. Что такое старение коллоида? Какие приемы используются для стабилизации коллоидных систем?

7. Опишите особенности коагуляции коллоидов смесью электролитов. От каких факторов зависит антагонизм и синергизм коагулирующего действия?

8. Что такое пептизация? Какие условия способствуют пептизации?

9. Сравните явления коагуляции и пептизации.

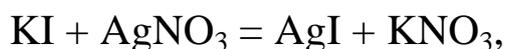
10. Какие вещества являются пептизаторами почвенных коллоидов? В каких условиях возможны переходы пептизация-коагуляция в почве?

11. Каковы последствия пептизации почвенных коллоидов?

12. Какую роль играет пептизация в процессах очистки природных и технологических вод?

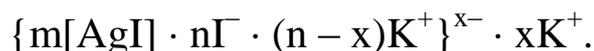
Решение типовой задачи

Золь иодида серебра, получаемый по реакции:



при некотором избытке KI, коагулируют растворами сульфата калия и ацетата кальция. Коагулирующее действие какого электролита сильнее?

Решение. Строение мицеллы золя следующее:



Ионами, образующими диффузный слой, т. е. противоионами, являются катионы K⁺. Следовательно, при выяснении коагулирующего действия необходимо сравнить заряды катионов вводимого электролита. Так как заряд иона Ca²⁺ выше заряда иона K⁺, то в соответствии с правилом Шульце-Гарди коагулирующее действие Ca(CH₃COO)₂ сильнее.

2.4. Микрогетерогенные системы. Полуколлоиды. Растворы ВМС. Гели и студни

Теоретическая часть

В коллоидной химии изучаются не только коллоидно-дисперсные системы, размер частиц которых составляет 10^{-9} – 10^{-7} м, но и системы, размер частиц которых значительно больше. Подобные дисперсные системы принято называть микрогетерогенными, в отличие от коллоидных – ультрамикрогетерогенных систем.

Частицы микрогетерогенных систем видны в обычный микроскоп, они сравнительно быстро оседают (всплывают). Микрогетерогенные системы, как правило, не прозрачны. К ним относятся аэрозоли, суспензии, эмульсии, пены, порошки. Все эти системы широко распространены в различных отраслях промышленности и имеют большое практическое значение.

Типичные микрогетерогенные системы седиментационно неустойчивы: частицы их движутся под действием силы тяжести, поэтому в них нельзя наблюдать диффузию и осмос. По остальным свойствам микрогетерогенные системы (особенно с жидкой дисперсионной средой) имеют много общего с коллоидными системами. Они могут быть получены дисперсионными и конденсационными методами.

Из-за развитой поверхности раздела фаз эти системы неустойчивы термодинамически. Им можно придать агрегативную устойчивость, адсорбируя на их частицах ионы и поверхностно-активные вещества. Наиболее надежно стабилизируют микрогетерогенные системы прочные студнеобразные пленки, образуемые мылами и высокополимерами. Исключение составляют системы с газовой дисперсионной средой (сухие порошки, пыль, дым, туман), стабилизацию которых нельзя осуществить таким путем.

Суспензии

Суспензии – дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Они похожи на золи, но отличаются значительной большим размером частиц. Получают их теми же методами, что и золи – диспергированием и конденсацией. Однако для практических целей суспензии получают чаще всего диспергировани-

ем нерастворимых твердых веществ в жидкой среде или взмучиванием в этой среде предварительно полученного порошка.

Не обладая седиментационной устойчивостью, суспензии могут быть устойчивы агрегативно, т. е. их частицы сохраняют постоянные размеры. Агрегативная устойчивость суспензий обусловлена тем, что их частицы имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку. Механизм образования двойного электрического слоя преимущественно адсорбционный, т. е. он формируется благодаря адсорбции одного из ионов дисперсионной среды электролита. Значение электрокинетического потенциала суспензии близко к потенциалу золя, и агрегативная устойчивость определяется электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц.

Для получения стабильной суспензии необходимо:

1) достигнуть требуемую степень дисперсности труднорастворимого вещества в жидкой среде;

2) добавкой соответствующих поверхностно-активных веществ добиться, чтобы поверхность частиц дисперсной фазы смачивалась жидкой дисперсионной средой;

3) подобрать и ввести подходящий стабилизатор (электролит, ПАВ или защитный высокополимер).

Суспензии могут быть агрегативно устойчивы и без двойного электрического слоя. При наличии стабилизатора на границе раздела фаз образуются адсорбционные слои, препятствующие слипанию частиц. В случае полимерных стабилизаторов на поверхности частиц суспензии возникают механически прочные поверхностные студнеобразные пленки. При достаточной концентрации суспензии и стабилизатора-высокополимера поверхностные студнеобразные пленки объединяются в единый пространственный каркас-сетку и вся система застудневает.

Примером агрегативно устойчивых суспензий с сольватным механизмом устойчивости являются суспензии кварца в воде и сажи в бензоле. Кварц хорошо смачивается водой, сажа – бензолом, и эти суспензии агрегативно устойчивы без третьего компонента – стабилизатора. Если размешать порошок сажи в воде, то получается агрегативно неустойчивая система. Частицы сажи водой не смачиваются, гидратная оболочка на поверхности частиц не образуется и частицы легко соединяются друг с другом. Устойчивость такой суспензии можно придать вводя стабилизатор – ПАВ. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах угля (сажи) своими неполярными группами, сооб-

щают поверхности частиц свойство смачиваться водой, т. е. гидрофилизуют ее (рис. 2.7). Это ведет к образованию гидратной оболочки и агрегативной устойчивости суспензии. Устойчивую суспензию какого-либо полярного вещества, например кварца, в неполярной фазе (бензоле) можно получить, если добавить растворимое ПАВ (стеариновую или олеиновую кислоту).

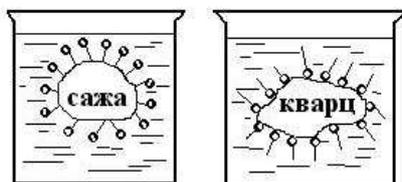


Рис. 2.7. Схема стабилизации суспензий в воде и углеводородной среде

Стабилизируя поверхностно-активными веществами некоторые структурированные пасты, можно сделать их текучими. Например, пасты Al_2O_3 или цемента в вазелиновом масле – структурированные и хрупкие, т. е. поверхность частиц полярного порошка плохо смочена маслом и силы сцепления между частицами ничем не ослаблены. Если к пасте добавить олеиновой кислоты (ПАВ), она становится пластично-текучей, так как олеиновая кислота, адсорбируясь на полярных частицах порошка, делает их хорошо смачиваемыми вазелиновым маслом.

Суспензии одновременно поглощают и рассеивают свет, хотя их частицы по размеру больше коллоидных частиц, при этом в отличие от опалесцирующих золь суспензии проявляют мутность не только при боковом освещении, но и в проходящем свете. Однако суспензии, так же как и золи, способны проявлять двойственное лучепреломление в потоке.

Поскольку частицы суспензий сравнительно больших размеров, в них нет броуновского движения, а следовательно, они не проявляют таких молекулярно-кинетических свойств, как диффузия и осмос.

Для суспензий характерен ряд процессов, не свойственных коллоидным системам. К таким процессам относятся седиментация, флотация, фильтрация и коагуляция.

Фильтрация суспензий определяется дисперсностью и степенью агрегации частиц, а также образованием коагуляционной структуры и способностью ее к самоуплотнению в фильтрующем осадке. Поэтому фильтрация является сложным физико-химическим процессом, на ко-

торый влияют все факторы, управляющие агрегированием частиц и развитием коагуляционных структур.

Не менее сложен и процесс кольматации – «вмыв» мельчайших глинистых или илистых частиц в поры грунта для уменьшения водопроницаемости различных гидротехнических сооружений – дамб, плотин и т. д.

Суспензии имеют исключительно большое значение в природе и технике, далеко превосходящее значение типичных золь с твердой дисперсной фазой. К суспензиям при достаточном содержании влаги относятся почвы и грунты; глиняное тесто, используемое в гончарном, фаянсовом и фарфоровом производствах; цементные и известковые растворы, краски, лаки, применяемые в строительном деле; графитовые и угольные суспензии используются для предотвращения образования накипи на котлах; суспензия металлического никеля применяется в качестве активного катализатора при гидрировании растительных масел; для облегчения процесса бурения применяют глинистые суспензии; в пищевой промышленности к суспензиям относятся шоколадная масса, крахмальное «молоко», порошок какао в воде, помадные массы кондитерского производства.

Эмульсии

Эмульсии – дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей. Радиус взвешенных капелек жидкости в эмульсиях находится в пределах 10^{-5} – 10^{-7} м. Для образования эмульсий берут жидкости, сильно отличающиеся по типу внутримолекулярных связей. Одна из них должна быть ярко выраженной *полярной* жидкостью (обычно вода), а вторая *неполярная* или *малополярная* (какая-либо органическая жидкость, не растворимая в воде и называемая независимо от ее химического состава «масло»). Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или малорастворимы друг в друге. В системе должен присутствовать стабилизатор, который в этом случае называется *эмульгатором*. Эмульсии тем седиментационно устойчивее, чем ближе плотности обеих фаз.

Отличительной особенностью не очень концентрированных эмульсий является сферическая форма частиц (капелек).

От типичных лиофобных эмульсий отличаются так называемые *критические* лиофильные эмульсии (эмульсолы). Критические эмульсии – это системы, образующиеся обычно из двух ограниченно сме-

шивающихся жидкостей (например, анилина и воды; изоамилового спирта и воды) при температурах, близких к критической температуре смешения, когда поверхностное натяжение на границе раздела фаз становится весьма малым и теплового движения молекул уже достаточно для диспергирования одной жидкости в другой. В результате такого самопроизвольного диспергирования образуется тончайшая эмульсия, в которой *коалесценция* (сливание) отдельных капелек уравнивается стремлением обеих жидкостей равномерно распределяться в объеме.

Классификация эмульсий. Обычные лиофобные эмульсии классифицируют либо по полярности дисперсной фазы и дисперсионной среды, либо по концентрации дисперсной фазы в системе.

Согласно первой классификации, различают эмульсии неполярной или слабополярной жидкости в полярной (например, эмульсия масла в воде) – эмульсии первого рода, или прямые, и эмульсии полярной жидкости в неполярной (например, вода в масле) – эмульсии второго рода, или обратные.

Эмульсии первого рода (прямые) обозначают м/в, где под буквой «м» подразумевается масло или иная неполярная жидкость, а под буквой «в» – вода или другая полярная жидкость. Эмульсии второго рода (обратные) обозначают соответственно в/м.

Тип эмульсии легко установить путем определения свойств ее дисперсионной среды. Для этого либо определяют способность эмульсии смачивать гидрофобную поверхность; либо проверяют возможность эмульсии разбавляться водой; либо испытывают способность эмульсии окрашиваться при введении в нее красителя, растворяющегося в дисперсионной среде; либо, наконец, определяют электропроводность эмульсии.

Если эмульсия не смачивает гидрофобную поверхность, разбавляется водой, окрашивается при введении водорастворимого красителя (например, метиленового голубого) и обнаруживает сравнительно высокую электропроводность, то это эмульсия типа м/в. Если же эмульсия смачивает гидрофобную поверхность, не окрашивается водорастворимым красителем (или окрашивается при введении, например, судана III, растворимого только в жидких углеводородах), и не обнаруживает заметной электропроводности, то это эмульсия типа в/м.

Согласно второй классификации, эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные или желатинированные.

К разбавленным относятся эмульсии, содержащие до 0,1 % дисперсной фазы. Типичным примером такой системы может служить эмульсия машинного масла в конденсате, образующаяся при работе паровых машин. Разбавленные эмульсии по размеру частиц резко отличаются от концентрированных, являясь наиболее высокодисперсными. Диаметр капелек в разбавленных эмульсиях составляет порядка 10^{-7} м, т. е. близок к размеру коллоидных частиц. Разбавленные эмульсии обычно образуются без введения в систему специальных эмульгаторов. Частицы этих эмульсий несут электрический заряд, который возникает в результате адсорбции ионов неорганических электролитов, присутствующих в среде в малых количествах.

Разбавленные эмульсии по свойствам более всего сходны с лиофобными золями. Они могут существовать в метастабильном состоянии лишь в очень благоприятных условиях (малая концентрация электролита). Влияние электролитов соответствует правилу Шульце-Гарди, многозарядные ионы изменяют знак заряда частиц, в устойчивых эмульсиях наблюдается заметный электрофорез и т. д.

Примером устойчивых эмульсий является сырая нефть, в которой капельки воды образуют эмульсии обратного типа, а также прямые разбавленные эмульсии масла в воде, образующиеся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях.

К концентрированным относятся эмульсии со значительным содержанием дисперсной фазы (до 74 объемных процентов). Эта концентрация является максимальной потому, что она в случае монодисперсной эмульсии соответствует максимально возможному объемному содержанию недеформированных сферических капелек независимо от их размеров.

Концентрированные эмульсии обычно получают методом диспергирования и размер капелек относительно велик и составляет 0,1–1,0 мкм и больше, поэтому капельки видны под обычным микроскопом. Такие системы не могут быть устойчивы без стабилизатора, легко седиментируют, причем седиментация происходит тем быстрее, чем больше разница между плотностями дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если дисперсная фаза обладает меньшей плотностью, чем среда, то наблюдается всплывание капелек дисперсной фазы.

К высококонцентрированным, или желатинированным, эмульсиям относят системы с содержанием дисперсной фазы выше 74 объемных процентов. Отличительной особенностью таких эмульсий является взаимное деформирование капелек дисперсной фазы, и они приобретают форму многогранников (полиэдров), разделенных тон-

кими пленками – прослойками дисперсионной среды. Такая эмульсия при рассмотрении в микроскоп напоминает соты. Вследствие плотной упаковки капелек эти эмульсии не способны седиментировать и обладают свойствами, сходными со свойствами гелей, например, их можно резать ножом.

Высококонтрированные эмульсии можно приготовить с содержанием дисперсной фазы до 99 %. Например, эмульгируя бензол в 1-процентном растворе олеата натрия, можно получить эмульсию, содержащую выше 99 % объемных дисперсной фазы. В такой предельно концентрированной эмульсии раствор эмульгатора находится между частицами дисперсной фазы в виде тончайших пленок (100 ангстрем и ниже).

Агрегативная устойчивость эмульсий и природа эмульгатора. Эмульсии, как и все коллоидные системы, агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией) отдельных капелек друг с другом. Это приводит к полному разрушению эмульсии и разделу ее на два слоя – жидкость дисперсной фазы и жидкость дисперсионной среды.

Агрегативную устойчивость эмульсий характеризуют либо скоростью ее расслаивания, либо продолжительностью существования (время жизни) отдельных капелек в контакте друг с другом или с межфазной поверхностью.

На агрегативную устойчивость эмульсий сильнее всего влияют природа и содержание в системе эмульгатора. Эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение и в отдельных случаях может приводить даже к образованию равновесных коллоидных систем. Другое объяснение заключается в том, что при наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками возникают силы отталкивания (энергетический барьер). Повышение концентрации эмульгатора в системе способствует устойчивости эмульсии.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Опыт показывает, что гидрофильные эмульгаторы, лучше растворимые в воде, чем в углеводородах, способствуют образованию эмульсий типа м/в, а гидрофобные эмульгаторы, лучше растворимые в углеводородах, – эмульсий типа в/м (правило Банкрофта). Это объяснимо, так как эмульгатор препятствует слипанию, или коалесценции, капелек только тогда, когда он находится у поверхности с

наружной стороны капелек, т. е. лучше растворяется в дисперсионной среде.

В качестве эмульгаторов могут применяться самые различные по природе вещества: поверхностно-активные вещества, молекулы которых содержат ионогенные полярные группы, неионогенные ПАВ, высокомолекулярные соединения (ВМС). Эмульгирующей способностью обладают даже порошки.

Эффективность эмульгатора характеризуется специальной величиной – гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). Если число ГЛБ лежит в пределах 3–6, образуются эмульсии типа в/м. Эмульгаторы с числом ГЛБ 8–13 дают эмульсию типа м/в. Изменяя природу эмульгатора и его концентрацию, можно добиться обращения фаз эмульсии.

Стабилизирующее действие мыл и мылоподобных веществ на эмульсии типа м/в объясняется несколькими факторами устойчивости. Первый фактор – электрический заряд, возникший на поверхности капелек эмульсий, стабилизированных ионогенными мылами при адсорбции органических ионов мыла. В результате образуется двойной электрический слой, аналогичный тому, который существует на поверхности частиц типичных гидрофобных зольей. Двойной электрический слой и обуславливает устойчивость эмульсий. Поэтому эмульсии м/в характеризуются свойствами, присущими типичным гидрозолям, т. е. для них соблюдается правило Шульце-Гарди, возможность перезарядки частиц эмульсий с помощью поливалентных ионов и т. д.

Чтобы происходила адсорбция органического иона, он должен хорошо адсорбироваться дисперсной фазой, т. е. иметь достаточно длинную углеводородную цепь. Поэтому эмульсии типа м/в могут быть стабилизированы только сравнительно высокомолекулярными мылами (щелочными солями лауриновой и более высокомолекулярных жирных кислот).

Второй фактор устойчивости концентрированных эмульсий типа м/в заключается в образовании на поверхности их капелек структурированных гелеобразных слоев эмульгатора, обладающих высокой структурной вязкостью и прочностью при одновременной гидратированности.

Устойчивость эмульсий типа в/м, стабилизированных мылами с поливалентным катионом, ранее объяснялась наличием на поверхности капелек эмульсии структурно-механического барьера. В последние годы было показано, что даже в неполярных средах может происходить

некоторая диссоциация молекул эмульгатора. Соли поливалентных металлов и органических кислот в углеводородных средах обычно имеют константы диссоциации порядка 10^{-8} , следовательно, если, например, концентрация такой соли в бензоле равна 10 ммоль/л, то концентрация ионов в растворе будет иметь значение порядка 10^{-14} . При таких условиях двойной электрический слой будет очень диффузным, его толщина составит несколько микрометров. Ёмкость двойного слоя в неполярной жидкости весьма невелика и нужен очень небольшой заряд для того, чтобы обусловить значительный поверхностный потенциал. Таким образом, электростатические силы отталкивания могут играть существенную роль и в устойчивости обратных эмульсий, особенно не очень концентрированных.

Третий фактор, который обуславливает устойчивость эмульсий второго рода, стабилизированных мылами с поливалентными катионами, сводится к адсорбции на поверхности капелек воды полярных концов достаточно длинных и гибких углеводородных участков молекул мыла, растворенных во внешней неполярной фазе эмульсии и способных совершать микроброуновское движение. Устойчивость определяется тепловым движением и взаимным отталкиванием углеводородных радикалов, т. е. фактором, носящим энтропийный характер.

Эмульгирующее действие как ионогенных, так и неионогенных ПАВ тем эффективнее, чем лучше сбалансированы полярные и неполярные части молекулы эмульгатора между обеими фазами эмульсии. Дифильная молекула хорошего эмульгатора должна обладать сродством как к полярным, так и к неполярным средам, только в этом случае она будет находиться на межфазной поверхности. Сбалансированность молекул эмульгатора определяется длиной углеводородной цепи и сродством ионогенной или полярной группы к воде (рис. 2.8).

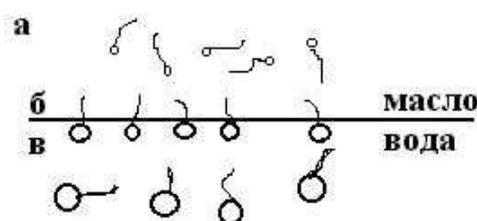


Рис. 2.8. Поведение различно сбалансированных дифильных молекул эмульгатора: а – молекулы с преобладающей неполярной частью; б – хорошо сбалансированные молекулы; в – молекулы с преобладающей полярной частью

Именно хорошей сбалансированностью объясняется наилучшее стабилизирующее действие мыл, содержащих в углеводородной це-

почке от 12 до 18 атомов углерода. Сбалансированностью молекул эмульгатора объясняется и род эмульсий, которые получаются с применением этого эмульгатора. Эмульгаторы с преобладающим действием в молекуле полярной группы над неполярной и которые лучше растворяются в воде, образуют эмульсии первого рода (м/в). Эмульгаторы, у которых действие неполярной группы молекулы преобладает над действием полярной и которые лучше растворяются в углеводородах, способствуют образованию эмульсий второго рода (в/м).

Итак, несомненным и вполне однозначным является факт стабилизации прямых эмульсий (м/в) гидрофильными веществами, обратных (в/м) – гидрофобными. Дисперсионной средой эмульсии становится жидкость, лучше взаимодействующая с эмульгатором.

Уже давно известно, что хорошей стабилизирующей способностью обладают не только ПАВ, но и тонкоизмельченные порошки, например, глина, мел, сажа, гипс и др. При встряхивании полярной жидкости в неполярной в присутствии твердого эмульгатора его крупинки прилипают к межфазной поверхности, причем большая часть поверхности частиц эмульгатора находится в той жидкости, которая их лучше смачивает. На капельках образуется как бы «броня», предотвращающая их коалесценцию. Если твердый эмульгатор лучше смачивается водой (например каолин), такая броня возникает со стороны водной фазы, при этом образуется эмульсия типа м/в. Если же твердый эмульгатор лучше смачивается неполярным углеводородом (например сажа), то образуется эмульсия типа в/м (рис. 2.9). В случаях Ia и IIб крупинки твердого эмульгатора находятся с наружной стороны капель и эмульсии устойчивы. В случаях IIб и IIа крупинки твердого эмульгатора находились бы у межфазной поверхности с внутренней стороны капель, в результате чего образование таких эмульсий невозможно.

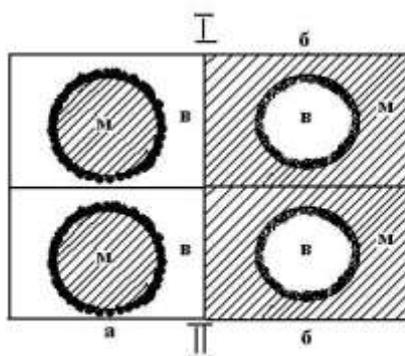


Рис. 2.9. Модель эмульгирующего действия порошковых эмульгаторов: I – гидрофильный эмульгатор (каолин); II – гидрофобный эмульгатор (сажа)

Методы получения и разрушения эмульсий. Эмульсии получают механическим диспергированием фазы в дисперсионной среде в присутствии соответствующего эмульгатора. Жидкости сильно перемешивают, встряхивают, подвергают вибрационному воздействию. Для этого используют специальные эмульсаторы, мешалки, коллоидные мельницы. Иногда полученные грубые эмульсии подвергают дополнительной гомогенизации в специальных гомогенизаторах разных конструкций. При обработке в таких гомогенизаторах, например молока, диаметр капелек понижается с 3 до 0,2 мкм, при этом значительно увеличивается седиментационная устойчивость, такое молоко расслаивается медленнее и дольше хранится.

На результат эмульгирования влияет не только природа примененного эмульгатора и вид механического воздействия, но и температура, количественное соотношение фаз и т. д. Таким образом, эмульгирование – это сложный процесс и от технолога на производстве требуется много знаний и опыта.

Часто требуется не получить эмульсию, а предупредить ее образование или разрушить (диэмульгировать) уже полученную систему. Эмульсии типа м/в, полученные с применением ионогенных эмульгаторов, обычно разрушают с помощью коагуляции электролитами с поливалентными ионами.

Эмульсии, стабилизированные неионогенными стабилизаторами, разрушаются гораздо труднее. Эффективным способом разрушения таких эмульсий является нагревание, введение в систему ПАВ, вытесняющего из адсорбционного слоя эмульгатор, но не способного стабилизировать эмульсию. Эмульсии можно также разрушать центрифугированием, фильтрацией, электрофорезом.

Обращение фаз эмульсий. При введении в эмульсию при интенсивном перемешивании большого количества ПАВ, являющегося стабилизатором эмульсий противоположного типа, первоначальная эмульсия может *обращаться*, т. е. дисперсная фаза становится дисперсионной средой, а дисперсионная среда – дисперсной фазой. Так, эмульсии типа м/в, стабилизированные олеатом натрия, могут быть превращены в эмульсию типа в/м путем введения в систему олеата кальция.

Обращение эмульсий может быть вызвано и длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок (м/в) ведет к получению масла (в/м).

Практическое значение эмульсий. К эмульсиям относятся молоко, сливки, майонез, яичный желток, латексы, битумные эмульсии,

средства для опрыскивания растений, эмульсии воды в нефти и др. В фармацевтической промышленности многие лекарства применяются в виде эмульсий; в парфюмерной эмульсии – кремы.

Коллоидные поверхностно-активные вещества

подавляющее большинство коллоидных растворов являются гетерогенными, термодинамически неустойчивыми системами. Однако существуют системы, которые в одних условиях являются истинными растворами, а в других становятся золями, структурированными жидкостями или даже гелями. Такие системы обратимы и термодинамически равновесны. Для перехода из одного состояния в другое необходимо изменить концентрацию раствора, температуру, рН или ввести электролит. Так можно получить гетерогенные системы, частицы которых представляют собой агрегаты, состоящие из множества молекул. Такие частицы, подобно электронейтральным частицам в лиофобных коллоидных системах, называют мицеллами. Однако в отличие от мицелл коллоидных систем они термодинамически стабильны и не изменяются до смещения равновесия, в котором находится система. Устойчивость мицелл характеризуется скоростью диссоциации, т. е. средним временем пребывания молекулы в мицелле.

К системам, в которых наблюдаются обратимые переходы подобного рода, относятся водные растворы многих поверхностно-активных веществ, например, мыл и мылоподобных веществ, а также растворы таннидов (дубильных веществ) и некоторых красителей. В этих растворах содержатся частицы, состоящие из большого числа молекул, и их можно отнести к лиофильным коллоидным системам (они обладают гетерогенностью и высокой дисперсностью), но в отличие от них эти системы термодинамически равновесны и агрегативно устойчивы. В дальнейшем все поверхностно-активные вещества, способные переходить в растворах из молекулярного состояния в коллоидное, будем называть коллоидные поверхностно-активные вещества или сокращенно коллоидные ПАВ.

Основные понятия и классификация коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ характеризуются малой истинной растворимостью и способностью снижать поверхностное натяжение и межфазное натяжение. Однако наряду с этим при некоторой concentra-

ции, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), в растворе начинают образовываться агрегаты молекул – мицеллы, вследствие чего общая растворимость ПАВ резко увеличивается, тогда как молекулярная растворимость остается неизменной и равной ККМ.

Для того чтобы поверхностно-активное вещество было способно образовывать мицеллы, оно должно удовлетворять двум требованиям:

1) иметь достаточно большой углеводородный радикал, снижающий растворимость в воде;

2) обладать достаточно сильной полярной группой, способствующей его растворимости.

Этим требованиям удовлетворяют не все ПАВ, например, для гомологического ряда алифатических спиртов мицеллообразование не характерно. Для соединений с числом углеродных атомов меньше 7 мицеллообразованию мешает малая длина углеводородного радикала, а для более высоких гомологов – сравнительно низкая гидрофильность полярной группы.

Коллоидные ПАВ в соответствии с особенностями строения их молекул подразделяются на три основные группы: анионные, катионные, неионогенные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы. При адсорбции таких ПАВ из раствора на поверхности адсорбируются анионы и поверхность приобретает отрицательный заряд. Важнейшими представителями этой группы коллоидных ПАВ являются обычные мыла и соли сульфокислот, в молекулярной цепи которых число углеродных атомов не меньше 10 и не больше 22. При большей длине углеводородной цепи мыла нерастворимы в воде. Для технических целей особое значение имеют натриевые мыла пальмитиновой, стеариновой и ненасыщенной олеиновой кислот. Это пальмиат натрия $C_{15}H_{31}COONa$, стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$ и олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$. Пример диссоциации олеата натрия:



Мыла с двух- и трехвалентным катионом (кальциевые, магниевые, алюминиевые и др.) нерастворимы в воде, но образуют коллоидные системы в углеводородных средах. Они используются в конси-

стентных смазках на минеральном масле, а также для стабилизации эмульсий типа в/м.

Моющим действием обладают не только соли жирных кислот, но и соли нафтеновых кислот, получаемых при очистке керосина и солярового масла.

К коллоидным ПАВ, содержащим в качестве активной группы сульфогруппу, относятся соли высокомолекулярных сульфокислот общего строения $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$ – алкиларилсульфонаты (где M – Na^+ , K^+ , NH_4^+). Сюда же относятся соли алкилзамещенных нафталинсульфокислот, например, натриевая соль изобутилнафталинсульфокислоты (некали).

Широко применяются в качестве ПАВ и алкилсульфаты – сульфозиферы высших спиртов и их соли ($C_{17}H_{2n+1} - O - SO_3M$).

Сульфокислоты являются сильными кислотами; и они сами, и их соли даже с многовалентными катионами достаточно хорошо растворимы в воде, образуют водные растворы со всеми характерными свойствами «мыльных» растворов. Это является важным преимуществом сульфомыл перед обычными мылами, так как позволяет использовать их в жесткой воде и даже в кислой среде.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде, образуя положительно заряженные поверхностно-активные ионы. Из растворов таких ПАВ поверхностью адсорбируются катионы, вследствие чего она становится положительно заряженной. Катионные ПАВ токсичны и обычно используются в качестве бактерицидных и дезинфицирующих веществ.

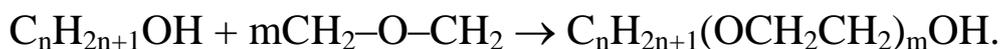
Примером катионных ПАВ служат октадециламмонийхлорид ($C_{18}H_{37}NH_3Cl$); соли четырехзамещенных аммониевых оснований, например, цетилтриметиламмонийхлорид [$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$]; пиридиновые соединения, замещенные у атома азота, например, цетилпиридинийхлорид. Все эти вещества в воде распадаются на анионы Cl^- :



Одновременное присутствие в воде анионных и катионных ПАВ невозможно, так как в таком растворе из больших катиона и аниона образуется слабо диссоциирующая соль с большой молекулярной массой, практически нерастворимая в воде.

Неионогенные ПАВ (НПАВ). Молекулы неионогенных ПАВ не способны к диссоциации. Дифильные молекулы таких ПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но

неионогенными группами на конце, обуславливающими растворимость этих веществ. Такими группами являются гидроксильные или эфирные. Примером таких ПАВ являются соединения, получаемые при взаимодействии молекул высокомолекулярного спирта с несколькими молекулами окиси этилена:



Оксиэтиленовая цепь обладает некоторой гидрофильностью вследствие взаимодействия эфирного атома кислорода с молекулами воды, и продукты присоединения приобретают растворимость в воде.

Преимуществом оксиэтиленовых ПАВ является возможность при их синтезе регулировать гидрофильность не только путем изменения числа атомов углерода в гидрофобной цепи, но и числа оксиэтиленовых групп. Получаются вещества с заранее выбранными свойствами.

Другой особенностью этих веществ является то, что они не образуют соли и поэтому хорошо растворимы в жесткой воде.

В настоящее время известны уже многие сотни синтезированных коллоидных ПАВ. Важной характеристикой их молекул, имеющей решающее значение для поверхностных и объемных свойств, а значит, и для их применения, является соотношение двух противоположных групп молекул – гидрофильной и гидрофобной (липофильной), так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). В настоящее время не существует строгой теории для расчета ГЛБ. В качестве первого приближения пользуются полуэмпирической системой, позволяющей количественно оценить и выразить в виде условных групповых чисел степень взаимодействия с водой отдельных групп, из которых состоит молекула ПАВ. Групповые числа гидрофильных групп положительны, а липофильных – отрицательны.

Числа ГЛБ различных ПАВ могут быть вычислены по специальным формулам как сумма групповых чисел или определены экспериментально. Чем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильности, тем выше число ГЛБ. Число ГЛБ неионогенных ПАВ не превышает 20, для ионогенных ПАВ, например олеата калия, оно равно 20, а для лаурилсульфата калия – 40. Числа ГЛБ определяют область применения ПАВ. Для эмульсий типа в/м значения ГЛБ должны изменяться от 3 до 6; для смачивателей – от 7 до 9; для моющих веществ – от 13 до 15, для эмульсий типа м/в в зависимости от природы

масла от 8 до 18. Система ГЛБ формальна, позволяет определить область применения ПАВ, не характеризуя его эффективность.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите методы получения суспензий. Где суспензии применяются в сельском хозяйстве?
2. В чем преимущества и недостатки применения пестицидных препаратов в виде аэрозолей?
3. Современные моющие средства как полукolloидные системы.
4. В каком случае растворы высокомолекулярных соединений являются истинными растворами?
5. В каких средах высокомолекулярные соединения образуют коллоидные растворы?
6. Что такое набухание? Укажите виды набухания.
7. Опишите процесс растворения высокомолекулярных соединений.
8. Что такое теплота набухания, от чего она зависит?
9. Что такое вязкость? Почему вязкость растворов полиэлектролитов зависит от рН среды?
10. Сравните явление высаливания и коагуляции, в чем сходство и различие этих явлений?
11. Почему в термодинамически устойчивых растворах высокомолекулярных соединений наблюдается коацервация? Какие факторы вызывают коацервацию? Каково значение коацервации в биологических процессах?
12. Опишите процесс образования растворов высокомолекулярных соединений. В чем сходство и различие между растворами ВМС и растворами низкомолекулярных соединений?
13. Что такое студень, гель? Приведите классификацию гелей.
14. Опишите особенности физико-химических свойств студней и гелей. Как протекают химические реакции в гелях?
15. Что представляют собой мембраны живых организмов с точки зрения коллоидной химии? Какова их биологическая роль?
16. Опишите явления синерезиса с точки зрения изменений в гелях. Каково его биологическое значение?
17. От каких факторов зависит высаливающее действие ионов? Что такое лиотропный ряд? Как производится разделение смеси белков в растворе на основе высаливания?

18. Опишите явления тиксотропии. Какие факторы влияют на тиксотропию?

Решение типовой задачи

В растворе имеются смесь белков – казеин, глиадин и глобулин с ИЭТ (изоэлектрическими точками), равными соответственно 4,6; 9,8; 5,4. К каким электродам будут двигаться молекулы аминокислот при электрофорезе в нейтральной среде? (рН = 7.)

Решение. При величинах рН больше чем величина ИЭТ – состояние молекул, при котором число ионизированных кислотных групп равно числу ионизированных основных групп и, следовательно, средний суммарный заряд макромолекул равен нулю молекула белка заряжена отрицательно, а при величинах рН меньше чем ИЭТ – положительно. Значит, в нейтральной среде (рН = 7) будем иметь:

казеин ИЭТ = 4,6 < 7 заряд +;

глобулин ИЭТ = 5,4 < 7 заряд +;

глиадин ИЭТ = 9,8 > 7 заряд –.

Таким образом, при электрофорезе казеин и глобулин будут двигаться к катоду, а глиадин – к аноду.

ЧАСТЬ 3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Правила работы в лаборатории

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила работы в лаборатории:

1. Перед каждой лабораторной работой необходимо внимательно ознакомиться с теоретическим материалом, используя методические разработки, конспекты лекций, учебники. Тогда лабораторные занятия будут полезными и продуктивными.

2. В химической лаборатории следует работать в халате. Запрещается находиться в лаборатории в верхней одежде, громко разговаривать, курить, принимать пищу, трогать приборы и установки, не относящиеся к данной работе.

3. Рабочее место необходимо содержать в чистоте, не загромождать посторонними предметами. Запрещается класть на рабочее место портфели, посторонние книги, свертки и т. д.

4. Не расходовать реактивов больше требуемого количества. Это дает экономию реактивов и времени. Выполняя работу, необходимо пользоваться реактивами только указанной концентрации.

5. Чтобы не спутать пипетки и пробирки со склянками с химическими реактивами, их следует немедленно возвращать на место после отбора требуемого количества реактивов. Если раствор взят в избытке и полностью не израсходован, запрещается выливать его обратно в склянку для предотвращения порчи реактивов.

6. Категорически запрещается проводить опыты, не предусмотренные программой.

7. По окончании работы вымыть химическую посуду, тщательно убрать рабочее место, выключить воду и электроприборы.

8. Аккуратно вести записи проведенных работ в лабораторном журнале. Если выполненный опыт не записан, не переходить к следующему. Не следует вести записи на отдельных листках, так как они могут потеряться, кроме того, это приводит к ненужной переписке. Рекомендуется следующая форма записи:

1. Дата выполнения и название лабораторной работы.
2. Номер опыта и его название. Уравнения реакций, расчеты, таблицы, графики.
3. Выводы.

Техника безопасности

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, разрешается проводить только в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. В случае прекращения работы вентиляционных установок опыты должны быть немедленно прекращены.

2. Запрещается проводить опыты со взрывоопасными и огнеопасными веществами. Опыты со спиртовыми растворами следует проводить вдали от огня и с малыми количествами (1–2 мл).

3. При нагревании и кипячении растворов в пробирке необходимо пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу. Это особенно важно соблюдать при нагревании концентрированных растворов кислот и щелочей.

4. Во избежание попадания брызг в лицо или глаза не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагрев или кипение жидкости. При необходимости определить запах выделяющегося пара или газа – не вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда, а легким движением руки направить газы к себе и осторожно вдохнуть.

5. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей следует небольшими порциями вливать кислоту и щелочь в воду, а не наоборот, непрерывно перемешивая раствор.

Оказание первой помощи

1. При воспламенении горючей жидкости на одежде работающего необходимо немедленно погасить пламя, завернув пострадавшего в асбестовое или шерстяное одеяло, которые должны находиться в лаборатории.

2. При ожогах концентрированными растворами кислот обожженное место промывают сильной струей воды в течение 2–3 минут, затем обрабатывают раствором с массовой долей соды 2–3 %, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную раствором перманганата калия с массовой долей 1–2 %. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

3. При ожогах концентрированными растворами щелочей обожженное место промывают большим количеством воды до тех пор, пока кожа не перестанет казаться скользкой, затем раствором

борной или уксусной кислот с массовой долей 1–2 %, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную спиртовым раствором танина или раствором перманганата калия с массовой долей 1–2 %.

4. При ожогах горячим металлом или стеклом обожженное место многократно смачивают раствором перманганата калия или спиртом, а затем смазывают мазью от ожогов.

5. При попадании кислоты, щелочи или других реактивов в глаза их следует промыть большим количеством воды и немедленно отправить пострадавшего к врачу.

6. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксида углерода (II) пострадавшего надо вывести на свежий воздух, а затем направить к врачу.

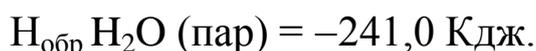
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химические превращения есть качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и образуются другие. Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т. п. – превращением химической энергии в другие ее виды энергии (соблюдается закон сохранения энергии). Энергетические эффекты реакции изучает термохимия. Данные энергетических эффектов реакции используются для расчета тепловых балансов, энергий связи и строения молекул, для определения направления химической реакции.

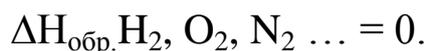
Для характеристики состояния системы (реакции) применяются параметры состояния: P , V , T , m , E . Однако существуют и другие переменные, характеризующие состояние системы и происходящие в ней изменения:

1. Внутренняя энергия U .
2. Энтальпия H (теплосодержание).
3. Энтропия S (мера неупорядоченности системы).
4. Изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса) G .

Энтальпия образования вещества – это тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых. Например, энтальпия образования молекул воды:



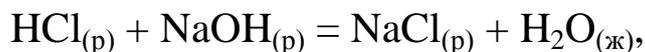
Энтальпия образования простых веществ равна нулю.



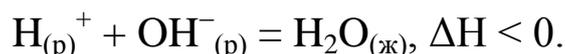
Энтальпия образования вещества, измеренная в стандартных условиях ($P = 101,3 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$), называется *стандартной энтальпией* образования и обозначается $\Delta H_{\text{обр.}298}$, приводится в справочных таблицах.

Лабораторная работа № 1

Опыт № 1. Определение теплового эффекта реакции нейтрализации. Реакция между растворами сильной кислоты и сильного основания, например,



может быть представлена после сокращения ионов натрия и хлора в виде краткого ионного уравнения, составляющего суть процесса:



Определение теплоты нейтрализации проводят в калориметрической установке.

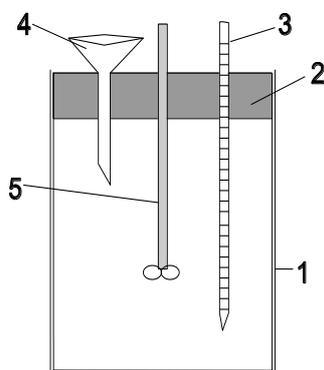


Рис. 1. Калориметрическая установка:

1 – сосуд Дьюара ёмкостью 250–300 мл; 2 – крышка сосуда с отверстиями; 3 – термометр с делениями до десятых долей градуса; 4 – небольшая воронка с широким тубусом; 5 – вертикальная мешалка

В калориметрический сосуд налейте 25 мл 1М раствора гидроксида калия или натрия. Опустите в раствор щелочи (не касаясь дна

сосуда) термометр и измерьте температуру раствора с точностью до 0,1 °С.

В стакан налейте 25 мл 1М раствора хлороводородной кислоты и измерьте ее температуру (при хранении растворов щелочи и кислоты в одном помещении их температуры одинаковы). Быстро, но осторожно вылейте раствор хлороводородной кислоты через стеклянную воронку в сосуд со щелочью и, перемешивая раствор мешалкой, наблюдайте за повышением температуры. Измерьте максимальную температуру раствора с точностью до 0,1 °С. Определите количество теплоты (кДж), выделившейся при нейтрализации 25 мл 1М раствора HCl щелочью по формуле $Q = mC\Delta t$. Массу кислоты и щелочи рассчитайте как произведение объема раствора на плотность, а теплоемкость приравняйте к теплоемкости воды, т. е. 4,184 Дж/г·град:

$$Q = (m_{\text{HCl}} + m_{\text{NaOH}}) \cdot 4,184 \cdot \Delta t, \text{ Дж.}$$

Сделайте перерасчет теплового эффекта на один моль кислоты, учитывая, что 25 мл 1М раствора хлороводородной кислоты содержит 0,025 моля HCl, т. е. найдите $\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = -Q_{\text{х.р.}}$.

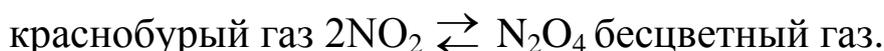
По закону Гесса рассчитайте теоретическое значение теплового эффекта реакции нейтрализации (см. табл.).

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{исходных веществ}),$$
$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (\Delta H_{\text{H}^+}^{\circ} + \Delta H_{\text{OH}^-}^{\circ}).$$

Определите относительную ошибку опыта X в процентах по формуле

$$X = (\Delta H_{\text{эксп.}} - \Delta H_{\text{расчетн.}} / \Delta H_{\text{эксп.}}) \cdot 100, \%$$

Опыт № 2. Влияние температуры на направления химической реакции. Рассмотрим реакцию образования димера диоксида азота из диоксида



Рассчитайте изменение стандартной энтальпии реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Ориентируясь на знак и величину ΔH реакции, предскажите вероятное направление вышеуказанной реакции (в прямом или обратном направлениях).

Рассчитайте изменение стандартной энтропии в реакции



$$\Delta S_{\text{x.p.}}^{\circ} = \sum \Delta S_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum \Delta S_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Ориентируясь на знак и величину $\Delta S_{\text{x.p.}}^{\circ}$, предскажите вероятное направление самопроизвольного течения реакции в сторону образования N_2O_4 или NO_2 .

Чтобы учесть влияние обоих факторов (ΔH и ΔS) на направление реакции $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$, вычислите изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{x.p.}}$) по уравнению

$$\Delta G_{\text{x.p.}} = \Delta H_{\text{x.p.}} - T \cdot \Delta S_{\text{x.p.}}$$

По величине и знаку ΔG реакции предскажите состояние газовой смеси (смещение равновесия в сторону образования NO_2 или N_2O_4).

Как нужно изменить температуру (понизить или повысить), чтобы увеличить выход NO_2 , N_2O_4 ?

Подтвердите теоретические расчеты экспериментальными данными. Поместите сосуд с газовой смесью ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$) в тающий лед (рис. 2). Отметьте изменение окраски, смещение равновесия в сторону образования N_2O_4 – бесцветного газа. Затем опустите этот сосуд с газовой смесью в кипящую воду. Отметьте изменение окраски: усиление красно-бурой окраски.

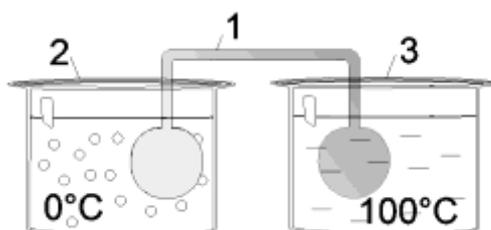


Рис. 2. Установка для определения направления химической реакции:

1 – сосуд с газовой смесью ($\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$); 2 – стакан со льдом;

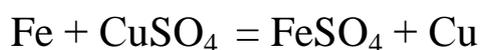
3 – стакан с кипящей водой

Рассчитайте температуру, при которой наступает химическое равновесие. По результатам расчетов составьте таблицу по форме, представленной ниже. В последней графе стрелкой покажите смещение равновесия реакции при изменении температуры.

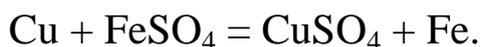
Результаты расчетов по определению направления реакции

T, °C	T, K	$\Delta H_{x.p.}$, кДж	$\Delta S_{x.p.}$, Дж/К	$\Delta G_{x.p.}$, кДж	Направление реакции
25					
0					
100					

Опыт № 3. Определение направления окислительно-восстановительной реакции восстановления ионов меди железом. Возьмите два стакана объемом 250–500 мл. В один стакан налейте раствор сульфата меди (II), в другой – раствор сульфата железа (II). Опустите в стакан с раствором CuSO_4 железную пластину на 5–10 секунд (перед опытом тщательно вычистите пластину наждачной бумагой). В другой стакан с раствором FeSO_4 опустите медную пластину. В каком стакане произошла реакция (наблюдайте изменение поверхности пластины)? Проведите термодинамические расчеты, подтверждающие возможность взаимодействия по уравнению



и опровергающие возможность реакции по уравнению



Контрольные вопросы

1. Что такое экзотермическая, эндотермическая реакции?
2. Какие единицы измерения тепла вы знаете?
3. Как называются приборы для измерения теплового эффекта?
4. Что такое внутренняя энергия, энтальпия?
5. Возможно ли измерить абсолютное значение внутренней энергии, энтальпии?

6. Больше или меньше нуля изменение энтальпии в экзотермической и эндотермической реакциях?
7. Что такое функция состояния системы?
8. Являются ли внутренняя энергия и энтальпия функциями состояния системы?
9. Как читается закон Гесса?
10. Как читается и записывается следствие из закона Гесса, используемое для термодинамических расчетов, например, энтальпии химической реакции?
11. Что такое энтальпия образования вещества?
12. Что такое энтропия?
13. Как изменяется энтропия в самопроизвольных химических процессах?
14. Что такое свободная энергия Гиббса?
15. Как по знаку и величине свободной энергии Гиббса химической реакции предсказать направление реакций?

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций, называется химической кинетикой.

Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема для гомогенных реакций или на единице поверхности раздела фаз для гетерогенных реакций.

Скорость реакции характеризуется временем. Некоторые реакции заканчиваются за малые доли секунды, другие осуществляются за минуты, часы, дни. Известны реакции, требующие для своего протекания несколько десятилетий.

Зависимость скорости реакции от различных факторов. Скорость химической реакции зависит от природы и состояния реагирующих веществ, концентрации, температуры реакции, поверхности соприкосновения для гетерогенных систем, катализатора, а также от некоторых других факторов (например, от давления – для газовых реакций, от измельчения – для твердых веществ).

Химические реакции:

1. Мономолекулярные – в элементарном акте которой участвует только одна частица. Например, реакция разложения:

$$I_2 = 2I.$$

К реакциям первого порядка относятся такие, в которых скорость химической реакции связана с концентрацией (С) реагирующих веществ следующим уравнением: $V=KС$, или

$$V = - \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (1)$$

где V – скорость химической реакции; ΔC – изменение концентрации вещества; Δt – промежуток времени.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка следующее:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (2)$$

где K – константа скорости реакции; a – исходная концентрация вещества; x – изменение концентрации за промежуток времени; 2,303 – модуль перехода от натуральных логарифмов к десятичным.

Это уравнение называется уравнением первого порядка.

2. Бимолекулярные реакции – это когда в реакции участвуют две одинаковые или две различные молекулы.

К реакциям второго порядка относятся реакции соединения типа $A + B \rightarrow C$, реакции обмена, а также реакции разложения и др. Скорость реакции второго порядка определяется уравнением:

$$V = K(a-x)(b-x), \quad (3)$$

где K – константа скорости реакции; a – число молей вещества A в начале реакции; b – число молей вещества B в начале реакции; x – число прореагировавших молей.

Константа скорости этой реакции равна:

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}. \quad (4)$$

Это уравнение носит название уравнения реакции второго порядка.

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_2} , V_{t_1} – скорость реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, а γ – температурный коэффициент скорости реакции, принимающий значение от 2 до 4.

При повышении температуры растет число активных молекул в системе и, следовательно, число активных соударений, что приводит к повышению скорости реакции.

Понятие о катализе и катализаторах. Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов. Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химической реакции, но сохраняющие при этом свои свойства и состав. Сам катализатор в реакциях не расходуется и в конечные продукты не входит.

Одни катализаторы ускоряют реакцию – положительный катализ, или просто катализ, другие – замедляют – отрицательный катализ.

Химические реакции, протекающие при участии катализаторов, называются каталитическими. Различают два вида катализа – гомогенный (однородный) и гетерогенный (неоднородный) катализ.

Следует особо отметить, что действие катализаторов избирательно, поэтому из одного и того же вещества можно получить разные продукты.

Особую роль играют биологические катализаторы – ферменты. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

Лабораторная работа № 2

Опыт № 1. Каталитическое влияние молибдата аммония на скорость окисления HI пероксосульфатом аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. В основе опыта лежит реакция $(NH_4)_2S_2O_8 + 2HI = 2NH_4HSO_4 + I_2$, протекающая очень медленно.

При добавлении молибдата аммония реакция значительно ускоряется.

В две колбы налейте по 30 мл пероксосульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и серной кислоты H_2SO_4 и по 1 мл раствора крахмала. Одновременно прилейте в каждую колбу по 5 мл раствора KI , и в одну из них добавьте 2 капли молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Сопоставьте скорость появления синей окраски в том и в другом растворе.

Опыт № 2. Каталитическое влияние действия иона NO_3^- на реакцию восстановления перманганата калия атомарным водородом. В три пробирки налейте по 5 мл 0,1 н раствора KMnO_4 и по 3 мл 4 н раствора H_2SO_4 . В две пробирки опустите по кусочку цинка, третью оставьте в качестве эталона. В одну из пробирок, содержащих цинк, внесите 1 мл 0,5 н раствора KNO_3 .

Сопоставьте скорость обесцвечивания раствора.

Реакция протекает по уравнению:



Опыт № 3. Каталитическое восстановление железа. В две пробирки внесите по 10 мл 0,5 н раствора KSCN и по 1 мл 0,5 н раствора FeCl_3 , в одну из пробирок добавьте 1 мл раствора CuSO_4 . Затем в обе пробирки добавьте по 10 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Сопоставьте скорости обесцвечивания растворов, которое происходит вследствие восстановления железа (III) до железа (II) тиосульфатом натрия по уравнению:



Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью химической реакции (средней, истинной), каковы единицы измерения скорости?

2. Какую зависимость дает закон действия масс? Сформулируйте его и дайте математическую запись закона для конкретных реакций: а) реакции синтеза аммиака, б) реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI).

3. Как зависит скорость химических реакций от температуры? Дайте понятия энергии активации в активных молекул.

4. Что такое катализ? В чем заключается суть действия катализатора? Дайте понятие гомогенного и гетерогенного катализа.

5. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 20 до 80 °С? Температурный коэффициент равен двум.

6. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, если увеличить давление в три раза?

7. Окисление аммиака идет по уравнению: $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$. Через некоторое время концентрации веществ стали равными: $[NH_3] = 0,09$ моль/литр, $[O_2] = 0,002$ моль/литр, $[NO] = 0,003$ моль/литр. Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ

Процесс односторонней диффузии растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

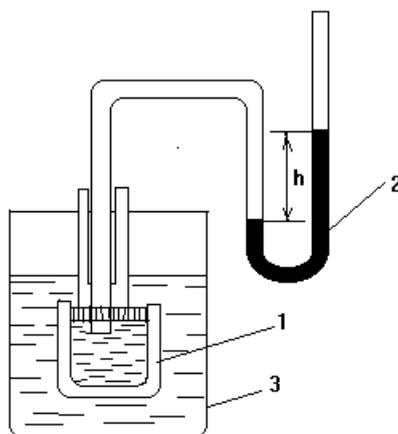
Объем раствора из-за осмоса увеличивается, и возникает давление на стенки сосуда, в котором находится раствор. Это давление называется осмотическим, его можно измерить на приборе – осмометре (рис.).

Основной частью осмометра является сосуд 1 из полупроницаемого материала, который заполняется раствором и помещается в сосуд с растворителем 3. Вследствие осмоса объем раствора будет увеличиваться, и он начнет подниматься по трубке манометра 2. Давление столба жидкости (гидростатическое давление), определяемое высотой h , препятствует осмосу. Когда гидростатическое давление сравняется с осмотическим, наступит равновесие. По высоте подъема жидкости в трубке можно вычислить осмотическое давление.

Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и температуры. Для разбавленных растворов неэлектролитов эта зависимость выражается уравнением Вант-Гоффа

$$P = CRT,$$

где P – осмотическое давление раствора, кПа; C – молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура раствора.



Осмометр:

1 – осмометр; 2 – манометр; 3 – сосуд с растворителем

Осмоз является также одной из причин, обуславливающих поднятие воды по стеблю растения, питание клеток и многие другие явления.

Лабораторная работа №3

Опыт № 1. Измерение осмотического давления и определение молекулярной массы вещества. Наполните осмометр с полупроницаемой мембраной 10-процентным раствором сахара, подкрашенным лакмусом. Закройте осмометр и подсоедините к манометру. Затем погрузите осмометр в большой стакан с дистиллированной водой и наблюдайте поднятие жидкости в осмометре. Через некоторое время подъем раствора прекращается, в момент равновесия осмотическое давление равно гидростатическому давлению столба воды в манометре. По манометру определите осмотическое давление $P_{\text{осм}}$, (атм.).

По формуле

$$P = CRT,$$

где C – молярная концентрация; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, вычислите молярную концентрацию 10-процентного раствора сахара и по ней определите молекулярную массу сахара.

Опыт № 2. Осмотическое давление электролитов и неэлектролитов. Методом, указанным в опыте 1, определите осмотическое давление децимолярного раствора сахара и раствора хлорида натрия той же концентрации. Полученные данные сопоставьте с рассчитанными по формуле. Определите изотонический коэффициент для раствора хлорида натрия.

Опыт № 3. Рост искусственной клетки Траубе. Пробирку или цилиндр заполните 5-процентным раствором сульфата меди и опустите в нее два кристалла железисто-синеродистого калия (желтой кровяной соли). Полупроницаемая перегородка из железисто-синеродистой меди окутывает кристалл соли. Клетка растет, потому что вода за счет осмотического давления проникает внутрь. Это так называемая искусственная клетка Траубе – физико-химическая модель живой клетки.

Опыт № 4. Химические водоросли. В 10-процентный раствор силиката натрия (или силикатного клея – 5 частей воды и одна часть силикатного клея) поместите кристаллы азотнокислых солей меди, железа, никеля, кобальта, марганца, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другом варианте в 10-процентный раствор фосфата натрия бросьте кристаллы хлоридов кобальта или цинка, нитратов стронция или свинца. Или в 10-процентный раствор иодида натрия бросьте кристаллики нитрата свинца. Наблюдайте образование причудливых водорослей и деревьев. Их образование объясняется тем, что полупроницаемая мембрана а следовательно, и осмотическая ячейка возникает практически во всех случаях, когда в растворе образуется нерастворимое соединение. Давление под мембраной растет, она раздувается и прорывается. На месте разрыва начинают расти длинные изогнутые трубочки из полупроницаемых мембран.

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называется диффузией?
2. Что такое осмос, от чего зависит осмотическое давление раствора?
3. Применим ли закон Вант-Гоффа для коллоидных систем?
4. Что такое изотонический коэффициент? Как он связан со степенью электролитической диссоциации?
5. Где в природе встречаются явления осмоса?
6. Определите осмотическое давление водного раствора, содержащего 25 г глюкозы в $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора. Температура раствора $25 \text{ }^\circ\text{C}$, молярная масса глюкозы 180 кг/кмоль .
7. Сколько карбамида NH_2CONH_2 растворено в 100 см^3 воды, если $P = 1,28 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Молярная масса карбамида равна 60 кг/кмоль .

БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Наиболее распространенным на Земле и почти универсальным жидким растворителем является вода. Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ (*автопротолиз*). В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся помимо молекул H_2O гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода H^+ (точнее, катионы оксония H_3O^+): $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$. Количественно диссоциация воды описывается константой диссоциации

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

и ионным произведением воды K_B .

$K_B = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (при $25 \text{ }^\circ\text{C}$), учитывая, что $[H_2O] = 55,56$ моль/л. Следовательно, в чистой воде и нейтральных растворах:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через *водородный показатель* pH – это отрицательный десятичный логарифм концентрации (активности) ионов водорода в растворе: $pH = -\lg[H^+]$ и *гидроксильный показатель*: $pOH = -\lg[OH^-]$.

Для точного измерения pH используют специальные приборы – pH -метры, датчиками в которых служат стеклянные электроды. Для приблизительного определения pH служат *кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от pH раствора. Широкое распространение получили индикаторы, представляющие собой слабые органические кислоты или основания, ионная и молекулярная формы которых сообщают раствору различную окраску. Например, молекулы индикатора *метилового оранжевого* окрашивают раствор в красный цвет, а его анион – в желтый.

Колориметрический метод определения pH . Этот метод основан на применении индикаторов. *Индикаторы представляют собой слабые органические кислоты или основания, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе.*

Их анионы имеют одну окраску, а недиссоциированные молекулы – другую.

Отсюда видно, что соотношение различно окрашенных форм зависит от концентрации водородных ионов. В кислой среде преобладает окрашивание, обусловленное недиссоциированными молекулами, а в щелочной – ионами. Область с концентрацией ионов, при которой наблюдается равновесие между различными окрасками индикаторов, называется зоной перехода.

Сущность колориметрического метода определения рН заключается в сравнении окраски индикатора в стандартном растворе с окраской индикатора в исследуемой работе.

Зоны перехода окраски индикаторов

Зона перехода	Окраска		Индикатор
	в кислой среде	в щелочной среде	
3,1–4,4	Красная	Желтая	Метил оранжевый
4,2–6,3	Красная	Желтая	Метил красный
6,8–8,4	Бледно-желтая	Красная	Феноловый красный
8,5–10,5	Бесцветная	Малиновая	Фенолфталеин

Особенно велика роль рН в жизнедеятельности растений и животных. Наш организм нормально функционирует только тогда, когда и в крови, и в тканевой жидкости различных органов поддерживается определенное соотношение ионов H^+ и OH^- (допустимы незначительные колебания). Лишь при этом условии идут в организме сложнейшие процессы белкового, углеводного, жирового обмена. Достаточно сказать, что сдвиг рН крови больше чем на 0,4 оказывается губительным для организма. А ведь с пищей в организм человека вводятся ионы H^+ и OH^- в самых различных соотношениях. Но в нашем организме имеются многочисленные регуляторные системы, которые поддерживают на определенном уровне рН крови и тканей даже при очень резких изменениях характера пищи. Это буферные растворы. С помощью специально приготовленных буферных растворов регулируют и рН химических процессов в лаборатории и на производстве.

Буферные растворы (смеси) – это растворы с определенной концентрацией водородных ионов, которая незначительно изменяется при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении не-

больших количеств кислот и щелочей, не превышающих некоторого предела.

Обычно буферными являются растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием, или слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Например, ацетатный буферный раствор – это смесь уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa , аммиачный буферный раствор – смесь NH_4OH и NH_4Cl и т. д.

Уже вначале определения буферных растворов сделана оговорка, что прибавлять кислоту или щёлочь можно в количествах, не превышающих некоторого предела. Это означает, что способность буферного раствора сохранять постоянной величину рН не безгранична. Каждый такой раствор имеет определенную «ёмкость». Если ёмкость будет исчерпана, то при дальнейшем прибавлении кислоты или щелочи рН раствора резко изменяется, он перестает действовать как буферный, что всегда следует иметь в виду.

Практически допускается изменение рН раствора на ± 1 . Число эквивалентов кислоты или щёлочи, необходимое для смещения рН 1 л буферного раствора на одну единицу, называют *буферной ёмкостью В*.

$$B = \frac{N}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0},$$

где pH_0 – исходное значение, а pH_1 – после добавления кислоты или щёлочи.

Буферная ёмкость раствора тем выше, чем больше концентрация компонентов (кислоты и ее соли, щёлочи и ее соли). Как следует из уравнения, наибольшей буферной ёмкостью обладает раствор с одинаковой концентрацией компонентов. В этом случае $\lg(c_{\text{кисл}}/c_{\text{соли}}) = 0$, а $\text{pH} = \text{pK}$ и рН изменится на ± 1 лишь при изменении концентрации кислоты или соли в 10 раз. Разбавление раствора не влияет заметно на изменение рН, но сильно влияет на буферную ёмкость. Буферное действие прекращается, как только один из компонентов раствора израсходуется примерно на 90 %. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1 н.

Лабораторная работа №4

Опыт № 1. Составление буферных ацетатных смесей.
В четыре пробирки при помощи пипеток налейте 0,1н раствор CH_3COOH и 0,1н раствор CH_3COONa согласно таблице 1.

Таблица 1 – Состав буферных смесей

Пробирка	Состав буферной смеси, мл		Значение рН	
	0,1 н кислоты	0,1 н соли	Расчетное	Опытное
1	8	2		
2	5	5		
3	3	7		
4	1	9		

Размешав растворы, определите рН при помощи универсального индикатора. Значения занесите в таблицу, как опытные.

Вычислите значения рН и сравните их с найденными в опыте.

$$\text{pH} = \lg[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] =$$

$$\text{pH} = -\lg K_{\text{к}} - \lg[\text{кислоты}] + \lg[\text{соли}]$$

$$K_{\text{дис; кис}} = 1,85 \cdot 10^{-5}.$$

В связи с тем, что концентрация кислоты и ее соли одинаковы, отношения концентраций можно заменить отношением объёмов.

Опыт № 2. Влияние рН буферного раствора на набухание желатина. В четыре пробирки налейте по 5 мл каждого буферного раствора из первого опыта. В каждую пробирку внесите порошок желатина слоем 5 мм. После этого пробирки встряхните и оставьте на один час. Через час пробирки встряхните, дайте осесть осадку и определите его высоту при помощи линейки. Результаты внесите в таблицу 2. Сделайте вывод.

Таблица 2 – Результаты опыта № 2

Пробирка	Время набухания, 60 мин	Высота слоя, мм	
		До набухания	После набухания
1			
2			
3			
4			

Опыт № 3. Влияние разбавления на рН буферных растворов. В трех пробирках приготовьте буферную смесь из 5 мл раствора CH_3COOH и 5 мл раствора CH_3COONa . Раствор в первой пробирке разбавьте в три раза, а во второй – в два раза. Раствор в третьей пробирке не разбавляйте. Разбавление проводите дистиллированной водой. Определите рН при помощи универсального индикатора. Сделайте вывод.

Опыт № 4. Влияние добавления кислоты и щёлочи на рН буферного раствора. В трех пробирках приготовьте смесь, как в опыте № 3. Затем в одну из пробирок добавьте пять капель 0,1н раствора NaOH , во вторую – пять капель 0,1н раствора хлороводородной кислоты, в третью – пять капель воды. С помощью универсального индикатора определите рН раствора в каждой пробирке. Запишите наблюдения и вывод.

Опыт № 5. Определение буферной ёмкости. В колбочку отмерьте 5 мл буферного раствора рН = 5 (опыт первый). Добавьте 2–3 капли фенолфталеина и из бюретки по каплям добавляйте 0,1н раствор гидроксида натрия (NaOH) до появления устойчивой малиновой окраски. Отметьте количество гидроксида натрия, пошедшего на титрование, определите рН, расчет произведите по формулам:

1) рассчитайте молярную массу эквивалента щёлочи, израсходованной на титрование одного литра буферного раствора:

$$M_{\text{экс}} = \frac{C_{\text{экс}} \cdot V_{\text{щ}} \cdot 1000}{V_{\text{бр}}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{экс}}$ – молярная масса эквивалента кислоты (щёлочи); $V_{\text{щ}}$ – объем раствора щёлочи, пошедшей на титрование буферного раствора, в мл; $C_{\text{экс}}$ – нормальная концентрация щёлочи (кислоты); $V_{\text{бр}}$ – объем буферного раствора, в мл.;

2) рассчитайте буферную ёмкость:

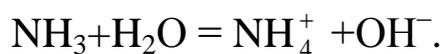
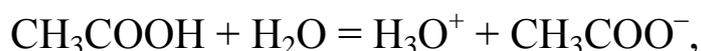
$$B = \frac{C_{\text{экс}}}{\text{pH}_1 - \text{pH}_0}, \quad (2)$$

где pH_0 – значение рН до титрования; pH_1 – значение рН после титрования.

Данные получены в расчете на 1000 мл буферной смеси. Необходимо пересчитать на объем взятой буферной смеси.

Контрольные вопросы

1. Что называется ионным произведением воды? В каких пределах изменяется концентрация водородных и гидроксид-ионов в разбавленных водных растворах? Определите концентрацию ионов гидроксила, если концентрация ионов водорода равна $1,27 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
2. Изменится ли ионное произведение воды при повышении температуры, при прибавлении к раствору щелочи, кислоты?
3. Изменится ли и как рН раствора при повышении температуры, при прибавлении к раствору щелочи или кислоты?
4. Сравните величины степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита. Какая более полно оценивает его способность к диссоциации?
5. Как находят степень и константу диссоциации криоскопическим методом?
6. Концентрация водородных ионов в водном растворе равна $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите величину рН, концентрацию гидроксильных ионов и определите реакцию среды.
7. Используя понятие об активности, найдите рН в 0,1 н. растворе хлороводородной кислоты; коэффициент активности равен 0,796.
8. Дайте определение кислот и оснований на основе теории электролитической диссоциации и на основе протолитической теории. Укажите на основе этих теорий кислоты и основания в процессах:



9. Как рассчитывают величины рН в растворах гидролизованых солей по их концентрации?
10. Что называется буферной системой?
11. Каковы типы буферных систем (по составу)?
12. Что такое буферная ёмкость?
13. Показать механизм буферного действия при добавлении небольших количеств: а) сильной кислоты; б) сильной щелочи:
 - 1) к ацетатному буферу;
 - 2) аммиачному буферу;
 - 3) бикарбонатному буферу;
 - 4) фосфатному буферу;
 - 5) белковому буферу;
 - 6) почвенному раствору.
14. Какие существуют способы приготовления буферных растворов?

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимия – область химии, изучающая процессы, которые либо сопровождаются возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током.

Гальванические элементы.

Два металла, погруженные в растворы их солей, соединенные между собой электролитическим ключом, образуют гальванический элемент. Впервые гальванический элемент предложил Вольта. Этот элемент состоял из медных и цинковых пластинок, разделенных сукном, смоченным раствором серной кислоты. При последовательном соединении большого числа пластинок элемент Вольты обладает значительной ЭДС.

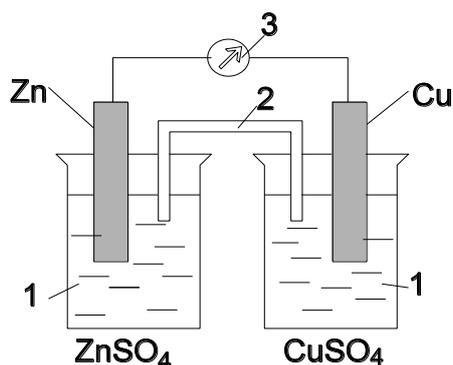
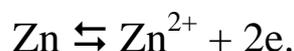


Схема гальванического элемента:

*1 – растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$; 2 – электролитический мостик;
3 – гальванометр*

Рассмотрим систему, в которой два электрода находятся в растворах собственных ионов. Примером может служить гальванический элемент Даниэля-Якоби (рис.). Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка. Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и восстановителя электроды отделены друг от друга электролитическим мостиком. На поверхности цинковой пластинки возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие:



В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает

двойной электрический слой, устанавливается равновесие и возникает электродный потенциал меди $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т. е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди.

Таким образом, при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде и выделения меди на медном электроде.

Итак, при работе элемента Даниэля-Якоби протекают следующие процессы:

1. Реакция окисления цинка $\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ (анодный процесс).

Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами.

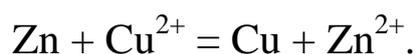
2. Реакция восстановления ионов меди $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$ (катодный процесс).

Процессы восстановления получили название в электрохимии катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

3. Движение электронов во внешней цепи.

4. Движение ионов в растворе: сульфат-анионов к аноду, катионов цинка и меди к катоду.

Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем



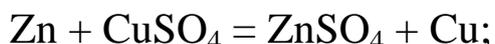
Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т. е. электрический ток, поэтому суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и про-

водником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода – двумя чертами, например, схема элемента Даниэля-Якоби записывается в виде:



Как видно, в гальваническом элементе идет химическая реакция



во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т. е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую.

Необходимое условие работы гальванического элемента – разность потенциалов его электродов, она называется электродвижущей силой и обозначается E_9 . Электродвижущая сила всякого работающего элемента есть величина положительная и для любого биметаллического элемента может быть вычислена по разности между стандартными потенциалами катода и анода. Так, E_9 медно-цинкового элемента равна разности между стандартными потенциалами меди (катода) и цинка (анода):

$$E_9 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Лабораторная работа №5

Опыт № 1. Изготовление гальванического элемента (групповой). Соберите гальванический элемент. Для этого опустите медную пластинку в 2М раствор сульфата меди (II), а цинковую пластинку – в 0,1М раствор сульфата цинка (см. рис. выше). Оба раствора соедините изогнутой стеклянной трубкой, заполненной раствором KCl. Концы проводников от электродов (пластин) присоедините к клеммам гальванометра. Что наблюдается? Какие окислительно-восстановительные процессы происходят на аноде и катоде гальванического элемента?

Составьте схему данного гальванического элемента и рассчитайте его ЭДС.

Контрольные вопросы

1. Что называется электродным потенциалом? Как он возникает?
2. От каких факторов зависит электродный потенциал?
3. Что называется стандартным электродным потенциалом?
4. Как измеряют электродные потенциалы? Что такое водородный электрод?
5. Какие процессы протекают у катода и анода при электролизе?
6. В чем отличия процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодами?
7. Какова последовательность разряда ионов на катоде и на аноде? Чем она определяется?
8. Написать уравнения электродных реакций, указать катод, анод и вычислить ЭДС следующих гальванических элементов:
 - а) Ni / 0,1M Ni(NO₃)₂ // 0,01M AgNO₃ / Ag;
 - б) Pb / 0,1M Pb(NO₃)₂ // 0,0001M H₂SO₄ / H₂, Pt;
 - в) Mg / 1M MgSO₄ // 1M FeSO₄ / Fe.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ

Сорбционный метод очистки сточных вод основан на извлечении из воды растворенных в ней веществ поверхностью твердых тел. Этот процесс называется адсорбцией. *Адсорбция* – самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы. Более плотную фазу (определяющую форму поверхности) принято называть *адсорбентом*, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться – *адсорбтивом*, уже адсорбированное вещество – *адсорбатом*.

Молекулярная адсорбция – адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов. В этом случае растворенные вещества адсорбируются на поверхности твердого тела в виде молекул. Адсорбцию растворенного вещества на твердом адсорбенте α изучают, измеряя молярную концентрацию раствора до контакта с адсорбентом (c_0) и после наступления адсорбционного равновесия (c_s):

$$\alpha = \frac{(c_0 - c_s) \cdot V}{m} \text{ моль/г,}$$

где α – количество адсорбированного вещества, приходящегося на 1 г адсорбента; m – масса адсорбента, г; V – объем раствора, из которого идет адсорбция, дм^3 .

Пористость и физическое состояние адсорбента сильно влияют на его адсорбционные свойства. Аморфные адсорбенты лучше адсорбируют, чем кристаллические, что обусловлено наличием пор. У непористого адсорбента поверхность невелика и составляет $1\text{--}10 \text{ м}^2/\text{г}$.

Обычно используют пористые высокодисперсные адсорбенты, которые готовят в виде гранул или таблеток. К числу наиболее распространенных пористых адсорбентов относятся активные угли (их получают из каменного угля, торфа, дерева, животных костей, ореховых косточек и др.), силикагель, алюмогель, алюмосиликагель. У активных углей удельная поверхность равна $300\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Силикагель – гидратированный диоксид кремния, приготовленный в виде пористого тела. Удельная поверхность силикагеля $400\text{--}500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Другой адсорбент – цеолит – получил свое название за способность эффективно поглощать воду. Цеолиты представляют собой природные и синтетические алюмосиликаты, имеющие трубчатые полости строго определенного диаметра для каждого класса (молекулярные сита).

Важнейшей характеристикой адсорбента является его активность, которая характеризуется количеством адсорбированного вещества на единицу объема или массы адсорбента. Процесс адсорбции может осуществляться в статических условиях, когда частицы жидкости (адсорбтива) не перемещаются относительно частиц адсорбента и в динамических условиях, при которых частицы жидкости перемещаются относительно адсорбента.

Лабораторная работа № 6

Опыт № 1. Очистка сточных вод методом адсорбции в стационарных условиях. В пять конических колб ёмкостью 250 мл поместите 5 г активированного угля (марки БАУ). Сюда же налейте 100 мл сточных вод, содержащих муравьиную (уксусную) кислоту, колбы непрерывно перемешивайте. Содержимое 1–4 колб отфильтруйте, спустя τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 минут соответственно. В каждом фильтрате определите содержание муравьиной (уксусной) кислоты методом титрования 0,1 н раствором гидроксида натрия (NaOH) в присутствии фенолфталеина.

Параллельно рабочим проведите холостые опыты. Для этого в колбы налейте по 100 мл сточной воды и титруйте 0,1 н раствором NaOH как и в рабочей пробе.

Количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активированным углем, рассчитайте по формуле

$$C = \frac{(a-b) \cdot M_{\text{экс}} \cdot 0,1}{1000} \text{ г}, \quad (1)$$

где a – объем 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование холостого опыта, мл; b – объем 0,1 н раствора NaOH, пошедшего на титрование рабочей пробы, мл; $M_{\text{экс}}$ – молярная масса эквивалента муравьиной (46 г/моль) или уксусной (60 г/моль) кислоты; 0,1 – нормальная (эквивалентная) концентрация NaOH.

На основании полученных данных рассчитайте активность адсорбента (A) для τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 по формуле

$$A = \frac{G_n}{G} \text{ г/г}, \quad (2)$$

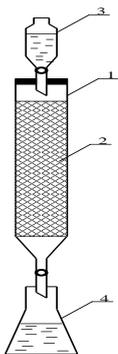
где G_n – количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активным углем за время τ_n , г; G – навеска адсорбента (активированного угля), г.

Полученные результаты занесите в таблицу.

Результаты эксперимента по очистке сточных вод методом адсорбции

Опыт	τ , мин	G_n , г	A_n , г/г

Опыт № 2. Очистка сточных вод методом адсорбции в динамических условиях.



Лабораторная установка для очистки сточных вод методом адсорбции:
1 – колонка; 2 – активированный уголь; 3 – делительная воронка для сточной воды; 4 – приемник

Стеклянную колонку наполните 5 г активированного угля (марки БАУ). Через колонку пропустите 100 мл сточной воды, содержащей муравьиную (уксусную) кислоту, и замерьте время элюирования (пропускания) τ . Скорость элюирования примерно 15 мл/мин. По окончании элюирования замерьте объем очищенной сточной воды, (V) оттитруйте и рассчитайте количество муравьиной (уксусной) кислоты, адсорбированной активированным углем, и активность адсорбента по формулам, указанным в опыте № 1.

Контрольные вопросы

1. Какое явление называется адсорбцией?
2. Что называется адсорбентом, адсорбтивом, адсорбатом?
3. В чем заключается метод очистки сточных вод путем адсорбции?
4. Что влияет на адсорбционные свойства адсорбента?
5. Что используют в качестве адсорбентов? Приведите примеры адсорбентов.
6. Какие существуют методы очистки сточных вод путем адсорбции?
7. Как рассчитать количество кислоты, адсорбированной активированным углем?

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографический анализ находит широкое применение во многих областях науки и техники. Он пригоден для анализа жидких и газообразных смесей веществ, в том числе близких по составу и свойствам. С его помощью были разделены и идентифицированы многие природные соединения животного и растительного происхождения, редкоземельные и трансурановые элементы.

Важнейшие сорбенты адсорбционной хроматографии: карбонат кальция, оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, инсулин, сахара, крахмал, целлюлоза. В качестве растворителей используются пентан, гексан, петролейный эфир, бензин, бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол, фенолы и т. д.

Распределительная хроматография на колонке основана на распределении вещества между двумя жидкими фазами, одна из которых стационарная, а другая подвижная. Анализируемая смесь вносится в виде раствора в подвижном растворителе в колонку. Затем колонка промывается чистым растворителем. При этом скорость движения компонентов по колонке тем больше, чем ниже коэффициент распределения:

$$K_D = \frac{C_n}{C_p},$$

где C_n – молярная концентрация определяемого вещества в неподвижной фазе; C_p – молярная концентрация определяемого вещества в подвижной фазе. Коэффициент распределения зависит от природы вещества и растворителя и температуры.

В бумажной хроматографии капля исследуемого вещества наносится на бумагу и этот конец бумаги помещается в растворитель, который под действием капиллярных сил поднимается вверх. Когда растворитель подойдет к месту нанесения смеси веществ, происходит распределение отдельных компонентов между подвижной и неподвижной фазами, основанное на различии их коэффициентов распределения. При этом за счет многократного повторения акта распределения между двумя фазами образуются отдельные зоны (пятна) индивидуальных веществ. Перемещение полосы растворенного вещества описывается величиной.

В качестве носителя используется специальная хроматографическая бумага. Основные растворители – спирты, простые эфиры, кетоны, эфиры органических кислот, органические основания, трибутил-

фосфат, хлороформ. Как правило, их насыщают водой, минеральными или органическими кислотами.

Лабораторная работа № 7

Опыт № 1. Разделение и идентификация неорганических ионов методом круговой бумажной хроматографии. Разделение смесей анионов и их идентификация проводятся на фильтровальной бумаге, обработанной специальными реагентами, которые представлены в таблице.

Бумагу типа I пропитывают непосредственно перед выполнением анализа 3,5-процентным раствором хлорида железа (III), бумагу типа II пропитывают 1-процентным раствором нитрата серебра с добавлением 3-процентного раствора хромата калия. Бумаги высушивают на воздухе.

Характерные реакции на анионы

Тип бумаги	Анионы	Характеристика зоны	Реакции
I	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Γ^- SCN^-	Темно-синее пятно в центре Синее кольцо после проявления крахмалом Красно-бурое кольцо на периферии	$4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ $2\text{Fe}^{3+} + 2\Gamma^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$
II	S^{2-} Γ^- Br^-	Черное пятно в центре Желтое кольцо Бледно-сиреневое кольцо на периферии после высыхания	$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ $\text{Ag}^+ + \Gamma^- \rightarrow \text{AgI}$ $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$

Получите у преподавателя смесь анионов первой и второй группы и проведите их разделение на бумагах соответствующего типа. Для получения хроматограммы каплю исследуемого раствора нанесите капиллярной пипеткой в центр реактивной бумаги. После распространения на ней раствора в радиальном направлении промойте эту хроматограмму 5–6 каплями воды. Каждую новую каплю воды наносите после высыхания предыдущей. Проявление хроматограммы производят опрыскиванием промытой хроматограммы раствором реактива-проявителя.

Опыт № 2. Разделение и идентификация кислотно-основных индикаторов методом тонкослойной хроматографии. Для знакомства с методом тонкослойной хроматографии предлагается провести разделение и идентификацию на пластине Silufol кислотно-основных индикаторов.

Получите у преподавателя смесь индикаторов и индивидуальные индикаторы. На линию старта (1,5 см от края пластины) нанесите стеклянным капилляром растворы свидетелей и смесь. Хроматографирование проведите в камере с подвижным растворителем состава $C_4H_9OH + 1,5M NH_4OH$ методом восходящей хроматографии до тех пор, пока растворитель не поднимется на высоту 10–12 см. После этого пластинку достаньте, отметьте линию фронта растворителя и подсушите на воздухе. Рассчитайте значения R_f для свидетелей и компонентов анализируемой смеси. Результаты запишите в виде таблицы.

Опыт № 3. Разделение ионов меди, железа и кобальта методом колоночной хроматографии. Хроматографическую колонку (стеклянная трубка длиной 20 см, диаметром 8 мм) заполните порошком оксида алюминия. Приготовьте раствор, состоящий из хлорида железа, сульфата меди и хлорида кобальта, для этого смешайте по 5 мл 1н растворов указанных солей в колбе и вылейте в капельную воронку, укрепленную в верхней части хроматографической колонки. Раствор из воронки должен поступать по одной капле в секунду. Определите по окраске образовавшихся зон распределение катионов по колонке. Измерьте расстояние между зонами, по которому можно судить об относительном разделении катионов на колонке. Пропустите через колонку 5-процентный раствор азотной кислоты до полного вымывания адсорбированных катионов из колонки. Обратите внимание на окраску растворов указанных катионов до адсорбции на колонке и после вымывания из нее.

Опыт № 4. Разделение хлорофилла листа на составные части. Хроматографическую колонку заполните порошком карбоната кальция, высушенным при температуре 150 °С. Заполнение трубки адсорбентом произведите тщательно и равномерно. Для вытеснения пузырьков воздуха и для лучшей упаковки адсорбента предварительно пропустите через колонку 50 мл бензола под тягой. Затем из капельной воронки через колонку пропустите раствор хлорофилла. Наблю-

дайте образование хроматограммы, состоящей из следующих зон: 1 – бесцветная зона; 2 – желтая, окрашенная ксантофилом β ; 3 – темно-оливково-зеленая – хлорофиллин β ; 4 – темно-сине-зеленая, окрашена хлорофиллом α ; 5 – желтая, ксантофил α_1 и α_2 ; 6 – бесцветная; 7 – оранжевая, ксантофил α .

Пропустите через колонку с хроматограммой 50 мл растворителя (бензол + 10 % спирта). Наблюдайте последовательность вымывания составных частей хлорофилла.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность хроматографических методов анализа?
2. Классификация видов хроматографии.
3. Назовите разновидности молекулярной хроматографии. В чем сущность метода?
4. Что представляет собой распределительная хроматография на колонке? Основные характеристики метода: коэффициент распределения, величина смещения зоны на единицу объема подвижного растворителя.
5. Сущность метода бумажной хроматографии. Способы получения бумажных хроматограмм.
6. Ход анализа в тонкослойной хроматографии.
7. Назовите сорбенты и растворители адсорбционной хроматографии.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Коллоидные растворы состоят из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

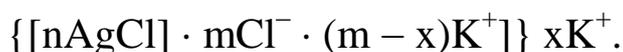
Коллоидные растворы, у которых дисперсионной средой является жидкость, получили название **золей**. Коллоидные системы по размерам частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами $<10^{-7}$ м и грубодисперсными системами ($>10^{-5}$ м). Поэтому коллоидные растворы получают либо из истинных растворов путем укрупнения частиц, либо из взвесей путем дробления грубодисперсных частиц. Различают два основных метода: метод диспергирования и метод конденсации.

Для придания коллоидным частицам устойчивости против слипания (агрегативной устойчивости) необходимо создание на поверхности частиц защитных слоев: двойных ионных, сольватных и ад-

сорбционно-сольватных, препятствующих слипанию частиц.

Пример:

Реакция $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$ при определенных условиях приводит к получению золя. При избытке хлорида калия на поверхности кристаллов хлорида серебра образуется ДЭС. Кристалл вместе с ДЭС называется *мицеллой*. Последнюю изображают в виде формулы. В нашем случае она имеет вид



Здесь выражение в квадратных скобках представляет собой коллоидную частицу. Она состоит из кристалла или ядра $n\text{AgCl}$, внутренней обкладки $m\text{Cl}^-$, противоионов плотного слоя $(m - x)\text{K}^+$; $x\text{K}^+$ представляет собой диффузный слой мицеллы.

Мицелла электронейтральна, но коллоидная частица имеет заряд. Если заряды ионов внутренней и наружной обкладки неодинаковы, в формуле ставятся коэффициенты.

Лабораторная работа № 8

Опыт № 1. Получение золя желатина из твердого коллоида. 0,5 г желатина заливают 50 мл дистиллированной воды и нагревают на водяной бане 40–50 °С до полного растворения набухшего желатина.

Опыт № 2. Получение золя крахмала. 0,5 г крахмала тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в фарфоровую чашечку и перемешивают с 10 мл дистиллированной воды, после чего добавляют еще 90 мл воды. Затем, при постоянном помешивании, доводят смесь до кипения. Получается 0,5-процентный золь крахмала.

Записать наблюдения и указать, к какому типу коллоидов относятся золь желатина и золь крахмала.

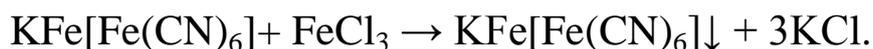
Опыт № 3. Получение золя личного альбумина. В мерную колбу вносят 10 г порошка личного альбумина или белок куриного яйца. Заливают белок 50 мл холодной дистиллированной воды и взбалтывают до полного растворения. Затем доливают в колбу воды до метки. Получается золь белка.

Опыт № 4. Получение суспензии угля. Небольшое количество угля тщательно растирают в ступке в течение 5–10 минут. Затем заливают в образовавшийся порошок 5 мл дистиллированной воды и снова растирают. Получается суспензия угля.

Опыт № 5. Получение и стабилизация суспензии мела в воде. Налить в две пробирки дистиллированной воды до половины объема, в одну из них добавить 1 мл 0,5-процентного раствора желатина. Затем внести в пробирки по 2 г мела и сильно взболтать.

Опыт № 6. Получение и стабилизация эмульсии масла в воде. 4–5 г буры растворяют при нагревании в 95 мл дистиллированной воды, добавляют в этот раствор 2–3 мл подсолнечного масла и сильно взбалтывают. Получается устойчивая эмульсия.

Опыт № 7. Адсорбционная пептизация. Осадок труднорастворимого соединения гексацианоферрата (II) железа (III) (берлинской лазури) получается в ходе реакции при стехиометрическом соотношении реагентов по уравнению:



На частицах осадка отсутствует ДЭС, так как в системе нет ионов, способных к избирательной адсорбции на частицах осадка и образованию ДЭС. Чтобы произошла пептизация необходимо обработать осадок раствором электролита с ионом-пептизатором (в соответствии с правилом Фаянса-Панетта). Для этого можно взять раствор FeCl_3 (ион-пептизатор – Fe^{3+} или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – (ион-пептизатор – $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$).

Каждый из указанных ионов может адсорбироваться на кристаллах осадка, достраивая их кристаллическую решетку.

1. Получить осадок $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из растворов $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и FeCl_3 , определенной концентрации (выдается преподавателем), рассчитав стехиометрическое соотношение реагирующих веществ.

2. Провести пептизацию растворами FeCl_3 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Отметить окраску полученных золей и написать схемы мицелл. Конденсационные методы получения золей.

Опыт № 8. Получение золя оксида марганца (IV) в результате окислительно-восстановительной реакции. Налить в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и добавить 10 капель воды, затем по каплям внести 0,5 мл 2-процентного тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Записать наблюдения, написать уравнение реакции и схему мицеллы золя, учитывая, что стабилизатором является перманганат калия.

Опыт № 9. Получение золя гидроксида железа (III) по реакции гидролиза. Наливают 1 мл 2-процентного раствора хлорида железа FeCl_3 и 10 мл дистиллированной воды, взбалтывают смесь и доводят ее до кипения. Получается красно-бурый золь гидроксида железа. Мицелла гидроксида железа имеет строение: $\{\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{FeO}^+(n-x)\text{Cl}\}_x^{2+} \text{Cl}^-$.

Написать уравнение гидролиза хлорида железа (III), учитывая, что при нагревании гидролиз идет до конца.

Указать цвет золя и схему мицеллы, считая стабилизатором хлорид железа (III).

Опыт № 10. Получение золя гексацианоферрата меди (II) (реакция двойного обмена). К 10 мл 0,01-процентного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ прибавляют 2–3 капли 1-процентного раствора сульфата меди (II) CuSO_4 . Получается коричнево-красный золь гексацианоферрата (II) меди (II).

Написать уравнение реакции получения золя $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Написать схему мицеллы золя, учитывая, что ионным стабилизатором является сульфат меди (II). Отметить цвет золя.

Контрольные вопросы

1. Что такое дисперсная система? Дайте определения понятиям дисперсная фаза, дисперсионная среда, степень дисперсности. Как классифицируют дисперсные системы (приведите все способы)?
2. Приведите классификацию дисперсных систем по степени дисперсности.
3. Приведите классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсной среды.
4. В чем сходство и в чем различие растворов высокомолекулярных соединений и лиофобных коллоидов?
5. Дайте определение понятию коллоидный раствор. Сравните свойства истинных и коллоидных растворов.

6. Кратко опишите основные методы получения коллоидных растворов.
 7. Что такое химическая и физическая конденсация?
 8. Какие условия должны соблюдаться при получении золя методом химической конденсации?
 9. Представьте строение мицеллы лиофобного золя. Каковы причины существования двойного электрического слоя мицеллы?
 10. Какие скачки потенциалов выделяют в мицелле? В каком соотношении друг с другом они находятся?
 11. Опишите строение мицеллы золя кремниевой кислоты. Какое значение имеет этот золь для образования минеральных почвенных коллоидов?
 12. Каковы причины появления электрокинетических явлений?
 13. Какие электрокинетические явления существуют в природе?
 14. Физический смысл электрокинетического ξ -потенциала.
 15. Формула для расчета электрокинетического потенциала и обработка экспериментальных данных.
 16. Что такое электрофорез? Как связана величина ξ -потенциала со скоростью электрофореза?
 17. Что такое электроосмос? От каких факторов зависит величина электроосмоса?
 18. Какие электрокинетические явления обратны электрофорезу и электроосмосу и почему?
- Практическое применение электрофореза.

КОАГУЛЯЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Под устойчивостью дисперсных систем принято понимать неизменность их основных свойств: 1) степени дисперсности (раздробленности); 2) равновесного распределения частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Таким образом, можно утверждать, что в устойчивых дисперсных системах частица дисперсной фазы не слипаются и не оседают (или не всплывают) под действием силы тяжести.

Способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности дисперсной фазы характеризует ее **агрегативную устойчивость**. Потеря агрегативной устойчивости обусловлена слипанием частиц – **коагуляцией**.

Способность системы противодействовать оседанию (или

всплыванию) частиц под действием силы тяжести характеризует ее **седиментационную устойчивость**.

Коагуляция коллоидных частиц приводит к образованию крупных агрегатов, которые под действием силы тяжести оседают (или всплывают), т. е. система теряет седиментационную устойчивость.

Образующиеся в результате коагуляции коагулянты представляют собой осадки (или сплывающие образования) различной структуры – плотные, творожистые, волокнистые, хлопьевидные или кристаллоподобные.

Слияние коллоидных капель жидкой фазы называют – **коалесценцией**.

Лиофобные дисперсные системы – это неравновесные, термодинамически неустойчивые системы. Коагуляция таких систем ведет к уменьшению свободной энергии Гиббса, следовательно является самопроизвольным процессом.

Различают несколько факторов устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Электростатический фактор – обусловлен возникновением на поверхности частиц ДЭС.

Адсорбционно-сольватный фактор – за счет введения ПАВ.

Структурно-механический фактор – за счет упругости и механической прочности пленок добавленных ПАВ или ВМС.

Одним из способов изменения агрегативной устойчивости дисперсных систем, особенно зольей, является введение электролитов.

Правила электролитической коагуляции:

I. Правила Шульца-Гарди:

1. Коагулирующим действием обладает тот ион добавленного электролита, знак которого тот же, что и у противоиона мицеллы.

2. Чем больше заряд иона-коагулятора, тем меньше порог коагуляции (C_k).

II. Коагулирующая способность иона с одинаковым по величине зарядом тем больше, чем больше кристаллический радиус иона-коагулятора.

Лабораторная работа № 9

Для проведения работы необходимо предварительно получить золь гидроксида железа (III), используя реакцию гидролиза хлорида (III), для чего в колбу со 150 мл кипящей воды порциями прилить 15 мл 5-процентного раствора хлорида железа (III) и продолжить ки-

пячение 5–10 мин. До получения золя гидроксида железа (III) красно-вишневого цвета.

Опыт № 1. Определение влияния валентности иона коагулятора на коагуляцию. В три пробирки налить по 5 мл охлажденного золя. Затем из бюреток, заполненных электролитами, по каплям добавлять электролиты: в 1-ю – 3М NaCl, во 2-ю – 0,05 М Na₂SO₄, в 3-ю – 0,005N – K₃[Fe(CN)₆] до появления первых признаков коагуляции (мутность растворов). Наименование электролита, их концентрации и объемы, пошедшие на коагуляцию, занести в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты

Электролит	Концентрация электролита	Объем электролита, пошедшего на коагуляцию	Объем электролита в пересчете на 0,001М раствор

1. Построить график, откладывая на оси абсцисс логарифм числа мл 0,001М раствора электролита, вызвавшего коагуляцию, а на оси ординат, величины валентности ионов коагуляторов.

2. Сделать вывод о коагулирующей способности ионов добавленных электролитов на основании правила **Шульце-Гарди** и заряда коллоидной частицы золя гидроксида железа (III).

Опыт № 2. Определение порога коагуляции. Приготовить 12 пробирок по 4 пробирки на каждый исследуемый электролит.

Определение порога коагуляции каждого электролита проводится в 4 пробирках.

Схема заполнения каждой серии из четырех пробирок представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Схема заполнения

Золь, мл	5	5	5	5
Вода, мл	4,5	4,0	3,0	1,0
Раствор электролита, мл	0,5	1,0	2,0	4,0
Коагуляция через 20 мин. KCl				
K ₂ SO ₄				
K ₃ [Fe(CN) ₆]				

После заполнения пробирки всеми составляющими, содержимое перемешать.

Появление или отсутствие коагуляции фиксируется через 20 минут в таблицу 2.

Появление коагуляции (+), отсутствие (-).

Вычислить порог коагуляции электролитов по формуле

$$\dot{Y} = 100 C V,$$

где C – молярная концентрация электролитов; V – минимальный объем электролита достаточный для коагуляции, в мл.

Опыт № 3. Защитное действие ВМС. Смешивают золи гидроксида железа и берлинской лазури в количествах, указанных в таблице 3.

Приготовить 7 чистых пробирок. В первую пробирку налить 2 мл 1-процентного раствора желатина, в оставшиеся 6 пробирок по 1 мл воды. Затем последовательно перенести по 1 мл из 1-й во вторую, из 2-й в 3-ю и т. д. Из последней пробирки вылить 1 мл. При этом получаются растворы с убывающей концентрацией желатина. В каждую из 7 пробирок добавляют по 1 мл золя гидроксида железа (III) и по 1 мл 3М раствора KCl.

Таблица 3 – Результаты опыта № 10

Пробирка	1	2	3	4	5	6	7
Концентрация ВМС	1 % 10 мг	0,5 % 5 мг	0,25 % 2,5 мг	0,125 % 1,25 мг	0,0625 % 0,625 мг	0,0312 0,312 мг	0,01 % 0,15 мг
Результат							

Поставить знак (+), где произошла коагуляция и знак (-), где коагуляция не наблюдается.

1. Рассчитать количество ВМС, достаточное для защиты золя от коагуляции (α).

2. Определить «железное число» по формуле $P = \alpha \cdot 10^2$, где P – «железное число» в данных условиях; α – среднее значение содержания желатина в мг в двух соседних пробирках, в одной из которых наблюдается защита от коагуляции, а в другой не наблюдается.

3. Как защитное действие ВМС зависит от концентрации?

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принципиальное различие лиофильных и лиофобных зольей?
2. Что такое коагуляция? Что такое порог коагуляции?
3. Как меняется коагулирующее действие электролита с ростом заряда иона-коагулятора?
4. Почему для многозарядных ионов наблюдается чередование зон устойчивости дисперсной системы?
5. На каких представлениях базируется теория ДЛФО?
6. Почему электролиты вызывают коагуляцию дисперсных систем?
7. Что такое нейтрализационная коагуляция, чем она отличается от концентрационной коагуляции?
8. Оптические свойства коллоидных растворов.
9. Старение коллоидных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специалист пищевого производства должен обладать достаточными знаниями в области химии. Данное издание дает студентам возможность овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного решения задач.

В первой и второй части пособия полно и системно изложены все темы физической и коллоидной химии. По каждой теме приводятся краткие теоретические сведения и примеры решения типовых задач, что значительно облегчает усвоение материала и сокращает затраты времени на подготовку студентов.

К каждому разделу приложены *задачи для самостоятельной работы студентов*, что будет способствовать наиболее глубокой проработке материала при индивидуальных занятиях и максимально ускорит контроль со стороны преподавателя.

Наличие теоретической части в каждом разделе и примеров решения типовых задач дают надежду, что настоящее учебное пособие будет полезным для студентов всех форм обучения.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебными материалами. По курсу физической и коллоидной химии она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям и выполнение контрольной работы.

Пользуясь данным учебным пособием студенты могут самостоятельно выполнить контрольную работу, так как перед каждым заданием приводятся примеры решения задач, а в первой части данного пособия студенты могут найти ответы на поставленные вопросы.

Физическая и коллоидная химия, как и другие современные науки, постоянно развивается и совершенствуется. Предлагаемое издание способствует в дальнейшем более глубокому пониманию студентами специальных курсов.

Наличие третьей части учебного пособия позволит студентам закрепить теоретическую часть.

СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ

Адгезия – (прилипание, сцепление, притяжение) – связь между разнородными конденсированными телами при их молекулярном контакте.

Адсорбат (адсорбтив) – адсорбируемое вещество.

Адсорбент – вещество, на которое адсорбируется другое вещество.

Адсорбция – концентрирование (сгущение) веществ по поверхности раздела фаз.

Аэрозоли – дисперсные системы, в газовой (воздушной) дисперсионной среде которых находятся во взвешенном состоянии твердые и (или) жидкие частицы дисперсной фазы.

Броуновское движение – непрерывное, хаотическое и равновероятное для всех направлений движение высокодисперсных частиц, взвешенных в жидкости или газах, за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

Высаливание – разрушение электролитами сольватной (гидратной) оболочки макромолекул, в результате чего они теряют растворимость и выпадают в осадок.

Вязкость – свойство текучих тел (жидкости, газа) оказывать сопротивление перемещению одной из частиц относительно другой.

Гели – структурированные высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой, состоящие из заполненного жидкостью каркаса, который образует структуру из твердых частиц дисперсной фазы.

Гидрофобные взаимодействия – взаимодействия, возникающие в водной среде между неполярными частицами, молекулами или неполярными радикалами сложных молекул.

Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – баланс гидрофильного и лиофильного взаимодействия на границе вода-масло.

Двойной электрический слой (ДЭС) – образуется на границе раздела твердое тело-жидкость и состоит из потенциалопределяющего слоя на твердой поверхности одного знака и противоионов противоположного знака в жидкой среде.

Десорбция – процесс, обратный адсорбции.

Дзета (ζ)-потенциал – потенциал диффузной части ДЭС по границе скольжения, определяющий возможность перемещения дисперсной фазы относительно дисперсионной среды.

Диализ – самопроизвольный процесс перехода примесей через мембрану, применяемый для очистки коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС).

Диспергирование – получение частиц дисперсной фазы из сплошного и более крупного по размерам тела.

Дисперсионный анализ – определение размеров, формы и концентрации частиц дисперсной фазы.

Дисперсные системы – такие гетерогенные системы, которые состоят по крайней мере из двух фаз, одна из которых – дисперсная фаза – является раздробленной (прерывной), а другая – дисперсионная среда – представляет собой непрерывную, нераздробленную часть системы.

Дисперсность – величина, обратная размеру частиц дисперсной фазы.

Диффузия – процесс переноса вещества (ионов, молекул, частиц дисперсных систем) из области большей в область меньшей концентрации.

Закон Генри – адсорбция пропорциональна концентрации адсорбтива.

Закон Дерягина – двучленный, трения.

Закон Фика – закономерности диффузии.

Закон Юнга – равновесие капли жидкости на твердой поверхности.

Закон Золи – седиментационно-устойчивые высокодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) – такое состояние двойного электрического слоя, когда дзета-потенциал равен нулю.

Ионный обмен – обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена между раствором электролита и твердым телом (ионитом).

Коагуляция – слипание частиц дисперсных систем при их контакте и образование агрегатов из слипшихся частиц с сохранением границы раздела между частицами.

Коалесценция – слияние капель (или пузырьков) внутри подвижной дисперсионной среды (жидкости или газа) и образование частиц большего размера по сравнению с исходными.

Когезия – связь между молекулами (атомами, ионами) в пределах одной фазы внутри тела.

Коллоидные ПАВ – поверхностно-активные вещества, молекулы которых образуют мицеллы, а растворы обладают моющим действием.

Конформация – различные пространственные, энергетически неравноценные формы макромолекул, возникающие в результате изменения относительной ориентации мономерных звеньев без разрыва химических связей.

Краевой угол – угол между поверхностью и касательной к контуру капли, вершина которого лежит в точке контакта трех фаз (твердого тела, жидкости и газа) и отсчитывается всегда в сторону жидкости.

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – такая концентрация коллоидных ПАВ, при которой в растворе возникают мицеллы, находящиеся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами) ПАВ раствора.

Лиофильные дисперсные системы – характеризуются интенсивным взаимодействием дисперсной фазы с жидкой дисперсионной средой, термодинамически устойчивые и способные образовываться самопроизвольно путем диспергирования.

Лиофобные дисперсные системы – характеризуются отсутствием или слабым взаимодействием между дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой, термодинамически неустойчивы и не способны к самопроизвольному диспергированию.

Мембрана – полупроницаемая перегородка, способная пропускать одни компоненты раствора и задерживать другие.

Мицеллы коллоидных ПАВ – агрегаты из молекул ПАВ в растворе размером, соответствующим высокодисперсным частицам, находящиеся в равновесии с растворенными молекулами ПАВ и сообщающие объемные свойства раствору ПАВ.

Моющее действие – совокупность коллоидно-химических процессов, которые приводят к удалению загрязнений с различных поверхностей, удержанию этих загрязнений в растворе и предотвращению их вторичного оседания на обрабатываемую поверхность.

Набухание – увеличение массы и объема ВМС в результате поглощения низкомолекулярной жидкости или ее пара.

Нефелометрия – метод определения размеров и концентрации частиц золя, основанный на способности дисперсных систем рассеивать свет.

Опалесценция – рассеяние света коллоидным раствором.

Осмоз – самопроизвольный процесс переноса растворителя (дисперсионной среды) через мембрану из растворителя (менее концентрированного истинного или коллоидного раствора) в раствор (или в более концентрированный раствор).

Пены – высококонцентрированные и концентрированные дисперсные системы типа Г/Ж, в которых пузырьки газа, образующие дисперсную фазу, находятся между слоями жидкости, формирующими дисперсионную среду.

Пептизация – процесс, обратный коагуляции, т. е. переход осадка золя во взвешенное состояние с одновременным дроблением агрегатов на отдельные частицы.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества дифильного строения, молекулы которых имеют гидрофильную часть и гидрофобный радикал, способные самопроизвольно адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение – определяется особым положением молекул на границе раздела фаз и характеризуется свободной удельной поверхностной энергией (равной работе изотермического и обратимого изменения площади поверхностного слоя в расчете на 1 м^2), что равноценно силе, действующей тангенциально к поверхности раздела фаз и отнесенной к единице длины этой поверхности.

Правило Траубе-Дюкло – зависимость поверхностной активности от длины углеводородного радикала адсорбированных молекул ПАВ.

Правило Ребиндера – уравнивание полярности за счет адсорбированных молекул ПАВ.

Правило Фаянса-Панета – особенности адсорбции ионов.

Правило Шульце-Гарди – коагуляция электролитами.

Расклинивающее давление – избыточное по сравнению с объемной фазой давление в тонком слое жидкости, вызванное перекрытием поверхностных сил, которые действуют на определенном расстоянии от границы раздела фаз в условиях термодинамического равновесия.

Свободнодисперсные системы – системы, в которых частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему системы.

Связнодисперсные системы – системы, частицы дисперсной фазы которых образуют каркас, сообщаящий этим системам прочность и другие структурно-механические свойства.

Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы в жидкой или газовой дисперсионной среде.

Синерезис – самопроизвольное выделение жидкости из студней и гелей, уменьшение их объема за счет упрочнения каркаса, состоящего из макромолекул ВМС или высокодисперсных частиц.

Смачивание – следствие адгезии жидкости к твердой поверхности; иммерсионное при сплошном соприкосновении двух фаз Т-Ж, контактное в отношении капель жидкости в присутствии третьей фазы – газа, определяющее форму и площадь контакта капель с твердой поверхностью.

Солюбилизация – включение нерастворимых или слаборастворимых веществ (например, углеводов и некоторых спиртов) в воде в состав мицелл коллоидных ПАВ.

Студни – структурированные системы, заполненные жидкостью, каркас которых образуется из макромолекул ВМС.

Суспензии – седиментационно-неустойчивые средне- и грубодисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Сыпучие материалы (порошки) – дисперсные системы типа Т/Г, в которых имеется непосредственный контакт между частицами дисперсной фазы.

Теория БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) – учитывает наличие активных центров и возможность образования нескольких слоев адсорбата.

Теория ДЛФО (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек) устойчивости и коагуляции, основанная на сопоставлении сил притяжения (межмолекулярных) и отталкивания (электростатических и др.) между частицами дисперсной фазы и позволяющая регулировать коагулирующее действие электролитов.

Теория Дубинина – объемного заполнения пор.

Теория Смолуховского – кинетики коагуляции.

Тиксотропия – способность структурированных систем восстанавливаться после разрушения.

Турбидиметрия – метод определения размеров и концентрации частиц золя, основанный на способности высокодисперсных систем поглощать свет.

Удельная поверхность – площадь, приходящаяся на единицу массы (обычно 1 кг) или объема (1 м^3) частиц дисперсной фазы.

Устойчивость – способность дисперсных систем сохранять состав неизменным; концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными во времени.

Уравнение Гиббса – фундаментальное уравнение адсорбции.

Уравнение Кельвина – изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью.

Уравнение Ленгмюра – мономолекулярной адсорбции.

Уравнение Рэлея – рассеяния света, свободной поверхностью энергии.

Уравнение Фрейндлиха – эмпирическое, для изотермы адсорбции.

Уравнение Шишковского – уменьшение поверхностного натяжения в результате адсорбции.

Уравнение Эйнштейна – вязкости свободнодисперсных систем.

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского – определение сдвига высокодисперсных систем в результате броуновского движения.

Электроосмос – перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.

Эмульсии – дисперсные системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых состоят из взаимнонерастворимых или слабо-растворимых жидкостей.

Эффект Ребиндера – адсорбционное понижение прочности твердых тел.

СПИСОК ИНДЕКСОВ

г – газообразная фаза.

ж – жидкая фаза.

исх – исходные вещества (реагенты), вступающие в реакцию.

кип – кипение.

кр – критическое значение.

пар – парообразование.

пл – плавление.

прод – вещества (продукты), образующиеся в результате реакции.

с – сгорание (*combustion*).

см – смешивание.

суб – сублимация.

тв – твердая (кристаллическая) фаза.

фп – фазовый переход.

f – образование (*formation*) химического соединения из простых веществ.

i, j – номер компонента системы.

p – значение при постоянном давлении.

V – значение при постоянном объеме.

r – химическая реакция (*reaction*).

α, β – полиморфное превращение.

⁰ – стандартное состояние, отвечающее стандартным условиям ($p^0 = 1$ атм).

0 – индивидуальное вещество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев, А.И. Физическая и коллоидная химия / А.И. Болдырев. – М.: Высш. шк., 1983.
2. Демина, О.В. Задачи и упражнения для самостоятельной работы студентов по физической и коллоидной химии / О.В. Демина, И.И. Головнева, Е.В. Грачева. – Красноярск, 2015. – 199 с.
3. Демина, О.В. Физическая и коллоидная химия: лаборатор. практикум / О.В. Демина [и др.]. – Красноярск, 2007. – 113 с.
4. Демина, О.В. Физическая и коллоидная химия: метод. указания и задания для контрольных работ / О.В. Демина, Е.В. Грачева, Л.П. Рубчевская. – Красноярск, 2009. – 63 с.
5. Демина, О.В. Физическая и коллоидная химия: УМК / О.В. Демина, Е.В. Грачева, И.И. Головнева. – Красноярск, 2014. – 117 с.
6. Маринкина, Г.А. Физическая и коллоидная химия: практикум / Г.А. Маринкина. – Новосибирск: Изд-во НГАУ, 2010. – 151 с.
7. Оффан, К.Б. Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие / К.Б. Оффан, А.А. Ефремов. – Красноярск, 2007. – 215 с.
8. Практикум по коллоидной химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб., М., 2005. – 256 с.
9. Практикум по физической химии: учеб. пособие / под ред. М.И. Гельфмана. – СПб., М., 2004. – 254 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П. 1 – Соотношение между различными единицами энергии

Единица	Эрг/молекула	Дж/моль	Кал/моль	эВ/молекула
Эрг/молекула	1	$6,0232 \cdot 10^{16}$	$1,4396 \cdot 10^{16}$	$6,2420 \cdot 10^{11}$
Дж/моль	$1,6602 \cdot 10^{-17}$	1	0,2390	$1,0363 \cdot 10^{-5}$
Кал/моль	$6,9465 \cdot 10^{-17}$	4,1840	1	$4,3360 \cdot 10^{-5}$
эВ/молекула	$1,6021 \cdot 10^{-12}$	96495	23063	1

Таблица П. 2 – Основные физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение	Единицы СИ	CgSE
Скорость света в вакууме	c	2,997925	$\times 10^8$ м/с	$\times 10^{10}$ см·с ⁻¹
Элементарный заряд	e	1,60210 4,80298	$\times 10^{-19}$ Кл	10^{-10}
Число Авогадро	N	6,02252	10^{23} моль ⁻¹	10^{23} моль ⁻¹
Число Фарадея	F	9,64870	10^4 Кл·моль ⁻¹	10^3 см
Постоянная Планка	h	6,6256	10^{-34} Дж·с	10^{-27} эрг·с
Масса покоя электрона	m	9,1091	10^{-31} кг	10^{-28} г

Таблица П. 3 – Константы диссоциации слабых электролитов при 25 °С

Электролит	Уравнение диссоциации	K
Азотистая кислота	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид аммония	$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Вода	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Угольная кислота	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$ $5,6 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $2,2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная кислота	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,87 \cdot 10^{-5}$

Таблица П. 4 – Термодинамические характеристики некоторых веществ (стандартные условия)

Вещество	Состояние	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/моль · К	ΔG° , кДж/моль
1	2	3	4	5
H ₂	г	0	130,52	0
O ₂	г	0	204,82	0
N ₂	г	0	199,9	0
C	графит	0	5,21	0
H ₂ O	ж	-286,0	70,8	-237,24
H ₂ O	г	-241,8	188,72	-228,60
CO ₂	г	-385,2	214,62	-394,38
CO	г	-110,53	195,57	-137,10
C ₂ H ₂	г	226,75	200,08	209,00
CH ₄	г	-74,85	186,00	-61,00
CH ₃ COOH	ж	-484,2	186,19	-392,00
CH ₃ OH	ж	-201,17	160,44	-166,00
Al ₂ O ₃	к	-1676	50,92	-1582
CaO	к	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂	к	-986,6	76,1	-896,8
Fe ₂ O ₃	к	-822,2	87,4	-740,28
SO ₃	г	-396,1	256,65	-171,2
NH ₃	г	-46,10	192,7	-16,7
NO	г	90,25	210,66	86,6
NO ₂	г	+33,92	240,22	+51,5
Cl ₂	г	0	222,95	0
Br ₂	г	0	152,21	0
I ₂	г	0	116,15	0
N ₂ O ₄	г	+9,46	305,5	+97,39
C ₆ H ₁₂ O ₆		-2820,1		
Al	к		29,42	0
Fe	к	0	27,13	0
Cu	к	0	33,15	0
Cu ²⁺	р	+64,3	-996,5	+64,9
CuSO ₄	к	-770,9	109,0	-661,8
CuSO ₄ ·5H ₂ O	к	-2275,4	300	-1879,9
H ₂ SO ₄	р	-81,42	156,9	-690,3
H ₂ O	ж	-286,0	70,8	-237,24
H ₂ O	г	-241,8	188,72	-228,6
Cr ₂ O ₃	к	-1140	81,2	-1059,0

Окончание табл. П. 4

1	2	3	4	5
HCl	р	-91,8	186,8	-94,8
H ⁺	р	0		0
OH ⁻	р	-229,8	-2,52	-37,6
Fe ²⁺	р	-76,15	-50,2	-75,05
FeSO ₄	к	-970,2	110,2	-865,2
F ₂	г	0	202,7	0
CaCO ₃	к	-1207,00	88,7	-1127,7
HF	г	-270,7	173,7	-272,8
C ₂ H ₆	г	-85,94	229,5	-32,9
C ₂ H ₅ OH	ж	-277,6	160,7	-174,8

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ЧАСТЬ 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	4
1.1. Химическая термодинамика и термохимия	4
1.2. Химическая кинетика и катализ	23
1.3. Фотохимические реакции.....	38
1.4. Химическое равновесие.....	41
1.5. Растворы неэлектролитов.....	48
1.6. Растворы электролитов.....	58
1.7. Электропроводность растворов электролитов.....	67
1.8. Электрохимия	72
1.9. Поверхностные явления	86
ЧАСТЬ 2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.....	102
2.1. Коллоидные системы и их получение. Очистка коллоидов.....	102
2.2. Электрические свойства коллоидных систем	113
2.3. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем	123
2.4. Микрогетерогенные системы. Полуколлоиды. Растворы ВМС. Гели и студни	132
ЧАСТЬ 3. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.....	149
Энергетика химических процессов	151
Химическая кинетика и катализ	156
Осмотическое давление растворов.....	160
Буферные растворы.....	163
Электрохимические процессы	169
Очистка сточных вод методом адсорбции	172
Хроматографические методы анализа	175
Получение коллоидных растворов	179
Коагуляция гидрофобных зелей. Устойчивость дисперсных систем	183
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	188
СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ	188
СПИСОК ИНДЕКСОВ	195
ЛИТЕРАТУРА	195
ПРИЛОЖЕНИЕ	197

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

*Демина Ольга Васильевна
Головнева Ирина Ивановна*

Редактор Л.Ю. Беликова

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 27.03.2018. Формат 60×90/16. Бумага тип. № 1.

Печать – ризограф. Усл. печ. л. 12,5. Тираж 100 экз. Заказ № 79

Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117