

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Красноярский государственный аграрный университет

К.Б. Оффан, А.А. Ефремов

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Учебное пособие для студентов технологических специальностей
всех форм обучения*

Красноярск 2007

ББК 24.5я73

О 91

Рецензенты:

Ступко Т.В., д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой химии КрасГАУ
Качин С.В., д-р хим. наук., проф., декан химического фак-та СФУ
Киселев В.П., д-р техн. наук, доц., зав. кафедрой химии ИАС СФУ

Оффан, К.Б.

О 91 Физическая и коллоидная химия: учеб. пособие для студентов технологических специальностей всех форм обучения / К.Б. Оффан, А.А. Ефремов; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2007. – 215 с.

Учебное пособие по дисциплине "Физическая и коллоидная химия" разработано в соответствии с программой, предложенной учебно-методическим объединением по образованию в области технологии продуктов питания и пищевой инженерии и учебно-методическим объединением по образованию в области технологии сырья и продуктов животного происхождения в соответствии с Государственным образовательным стандартом (ЕН.Ф.04.04 – Физическая и коллоидная химия).

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 552400 «Технология продуктов питания», степень (квалификация) – бакалавр техники и технологии, направлениям подготовки дипломированного специалиста 655600 «Производство продуктов питания из растительного сырья», 655700 «Технология продовольственных продуктов специального назначения и общественного питания», 655900 «Технология сырья и продуктов животного происхождения».

ББК 24.5я73

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Красноярского государственного аграрного университета

© Оффан К.Б., Ефремов А.А., 2007
© Красноярский государственный
аграрный университет, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. ПОЛЯРНОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СВЯЗИ. МОМЕНТ ДИПОЛЯ МОЛЕКУЛЫ	9
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	15
2.1. Термодинамические свойства газов и газовых смесей.....	15
2.2. Основы термодинамики	17
2.3. Нулевой закон термодинамики. Термодинамическое равновесие	19
2.4. Первый закон термодинамики.....	19
2.4.1. Изохорический процесс.....	21
2.4.2. Изобарический процесс.....	21
2.4.3. Изотермический процесс.....	21
2.4.4. Адиабатический процесс.....	22
2.5. Второй закон термодинамики	22
2.6. Третий закон термодинамики.....	24
2.6.1. Изменение энтропии в некоторых процессах	25
2.6.2. Применение энтропии для решения физико-химических задач.....	25
2.7. Термодинамические функции и общие условия равновесия систем.....	27
2.8. Термохимия	34
2.8.1. Закон Гесса.....	34
2.8.2. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	35
ГЛАВА 3. РАСТВОРЫ	38
3.1. Растворы идеальные и реальные	38
3.2. Давление насыщенного пара над разбавленными растворами.....	40
3.3. Отклонения от закона Рауля.....	42
3.4. Температура замерзания разбавленных растворов	43
3.5. Температура кипения разбавленных растворов	45
3.6. Осмотическое давление	46
3.7. Биологическое значение осмотического давления	48
ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ.....	50
4.1. Основные понятия	50
4.2. Правило фаз Гиббса.....	51
4.3. Уравнение Клайперона-Клазиуса	52
4.4. Однокомпонентные системы.....	54
4.5. Двухкомпонентные системы	56
4.5.1. Правила фаз Гиббса для двухкомпонентных систем	56
4.5.2. Неограниченно растворимые жидкости, подчиняющиеся закону Рауля. Диаграмма давление-состав. Фазовая диаграмма кипения	57
4.5.3. Неограниченно растворимые жидкости, не подчиняющиеся закону Рауля	58
4.6. Первый закон Коновалова	60

4.7. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова	60
4.8. Разделение неограниченно растворимых жидкостей	62
4.8.1 Простая перегонка.....	62
4.8.2. Фракционная перегонка.....	63
4.8.3. Ректификация	64
4.8.4 Методы разделения азеотропных смесей	65
4.9. Ограниченно растворимые жидкости.....	67
Влияние температуры на растворимость	67
4.9.1. Ограниченно растворимые жидкости с верхней критической температурой растворения.....	68
4.9.2. Ограниченно растворимые жидкости с нижней критической температурой растворения.....	70
4.9.3. Ограниченно растворимые жидкости с верхней и нижней критическими температурами растворения	70
4.9.4. Ограниченно растворимые жидкости без критических температур растворения.....	71
4.10. Взаимно нерастворимые (несмешивающиеся) жидкости	71
4.11. Перегонка с водяным паром	72
4.12. Распределение третьего компонента между двумя растворителями.....	73
4.12.1. Закон распределения.....	73
4.12.2. Экстракция.....	75
4.13. Растворы газов в жидкости.....	76
4.14. Пересыщенные растворы	77
4.15. Термический анализ	78
4.16. Диаграммы плавкости	80
4.16.1. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	80
4.16.2. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно.....	82
4.16.3. Системы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях.....	83
ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	85
5.1. Скорость химических реакций	85
5.2. Основной постулат химической кинетики.....	86
5.3. Типы химических взаимодействий. Химическое равновесие	86
5.4. Кинетические уравнения односторонних реакций	88
5.4.1. Реакции нулевого порядка	88
5.4.2. Реакции первого порядка	89
5.4.3. Реакции второго порядка.....	89
5.4.4. Реакции третьего порядка	90
5.5. Методы определения порядка реакции	91
5.5.1. Интегральные методы определения порядка реакции	91
5.5.2. Дифференциальные методы.....	92

5.6. Молекулярность химической реакции	92
5.7. Зависимость скорости реакции от температуры	93
5.7.1. Правило Вант-Гоффа	93
5.7.2. Уравнение Аррениуса.....	93
5.8. Сложные реакции	94
5.8.1. Противоположно направленные (обратимые) реакции	94
5.8.2. Параллельные реакции	95
5.8.3. Последовательные (консекутивные) реакции.....	95
5.8.4. Сопряженные реакции	96
5.8.5. Цепные реакции	96
5.9. Фотохимические реакции	98
5.10. Теории элементарного акта химической реакции.....	99
5.10.1. Теория активных соударений	99
5.10.2. Теория переходного состояния или активированного комплекса.....	101
ГЛАВА 6. КАТАЛИЗ.....	103
6.1. Основные особенности катализа.....	103
6.2. Гомогенный катализ	105
6.3. Гетерогенный катализ	107
ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	109
7.1. Свойства растворов электролитов	109
7.1.1. Отступление от законов Рауля и Вант-Гоффа в растворах электролитов.....	109
7.1.2. Основы теории электролитической диссоциации Аррениуса.....	110
7.1.3. Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля	113
7.2. Ионное произведение воды	118
7.3. Буферные растворы	121
7.4. Электропроводимость растворов	124
7.4.1. Движение ионов в электрическом поле.....	124
7.4.2. Скорость движения ионов.....	125
7.4.3. Удельная электропроводимость	127
7.4.4. Эквивалентная электропроводимость.....	128
7.5. Электродные процессы и электродвижущие силы	131
7.5.1. Возникновение электродного потенциала.....	131
7.5.2. Ряд напряжений.....	134
7.5.3. Типы гальванических цепей	134
7.5.4. Обратимые и необратимые электроды.	135
7.5.5. Практическое применение электрохимических методов	137
ГЛАВА 8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	138
8.1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия	138
8.2. Сорбционные явления.....	140
8.2.1. Сорбция. Виды сорбции	140
8.2.2. Изотермы адсорбции.....	143
8.2.3. Ионообменная адсорбция.....	145
8.2.4. Теплоты адсорбции.....	146

8.3. Поверхностно-активные вещества	147
8.4. Явления на границе раздела фаз	149
8.4.1. Смачивание	149
8.4.2. Когезия и адгезия	150
8.5. Хроматография.....	151
ГЛАВА 9. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ.....	153
9.1. Общая характеристика коллоидных систем	153
9.2. Строение и заряд коллоидных частиц	154
9.3. Методы получения и очистки коллоидных систем.....	156
9.4. Изoeлектрическое состояние	159
9.5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	159
9.5.1. Броуновское движение	159
9.5.2. Диффузия	160
9.5.3. Седиментация	161
9.5.4. Электрокинетические свойства коллоидных систем	164
9.6. Оптические свойства коллоидных систем	165
9.6.1. Светорассеивание коллоидных систем	165
9.6.2. Конус Тиндаля.....	166
9.6.3. Ультромикроскопия	166
9.7. Устойчивость коллоидных систем и коагуляция	167
9.7.1. Виды устойчивости коллоидных систем	167
9.7.2. Коагуляция.....	168
9.7.3. Кинетика коагуляции.....	171
9.8. Структурно-механические свойства дисперсных систем	173
9.8.1. Структурообразование в дисперсных системах	173
9.8.2. Вязкость.....	173
9.8.3. Вязкость коллоидных растворов	176
9.8.4. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам	177
ГЛАВА 10. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.....	179
10.1. Эмульсии	179
10.1.1. Типы и классификация эмульсий	179
10.1.2. Стабилизация эмульсий.....	180
10.1.3. Обращение фаз эмульсий	182
10.1.4. Получение и разрушение эмульсий	183
10.1.5. Применение эмульсий	184
10.2. Пены	184
10.2.1. Получение и классификация пен.....	184
10.2.2. Стабилизация и разрушение пен	185
10.2.3. Применение пен	186
10.3. Суспензии	186
10.3.1. Типы и свойства суспензий.....	186
10.3.2. Стабилизация суспензий	187
10.4. Аэрозоли	187

10.4.1. Классификация аэрозолей. Методы получения	187
10.4.2. Свойства и особенности аэрозолей	188
10.4.3. Устойчивость и способы разрушения аэрозолей.....	189
10.4.4. Взрывы пыли	190
10.5. Порошки	190
ГЛАВА 11. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	193
11.1. Классификация и общая характеристика ПАВ.....	193
11.2. Мицеллярные растворы ПАВ	194
11.3. Солубилизация	196
11.4. Применение ПАВ. Моющее действие мыл.....	197
ГЛАВА 12. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	199
12.1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений.....	199
12.2. Свойства ВМС и их получение	200
12.3. Полиэлектролиты.....	201
12.4. Фазовые состояния ВМС	201
12.5. Набухание	202
12.5.1. Механизм и виды набухания	202
12.5.2. Кинетика набухания.....	204
12.5.3. Давление набухания.....	205
12.6. Растворы высокомолекулярных соединений.....	206
12.6.1. Факторы устойчивости растворов полимеров	206
12.6.2. Осмотическое давление растворов ВМС.....	207
12.6.3. Вязкость растворов ВМС	208
12.6.4. Определение молекулярной массы ВМС	209
12.7. Студнеобразное состояние ВМС.....	211
Литература	214

ВВЕДЕНИЕ

"Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при помощи химических операций," – так свыше 200 лет назад писал М.В. Ломоносов, определяя науку, курс которой он читал слушателям Академии наук в 1751–1754 годах.

Физическая химия – это наука, изучающая взаимосвязь и взаимные переходы химической и физической форм движения материи. Основы этой науки заложены М.В. Ломоносовым. Как самостоятельная дисциплина выделилась во второй половине девятнадцатого века благодаря классическим работам Я.Г. Вант-Гоффа, С. Аррениуса, В.Ф. Оствальда.

Химические науки объединяют и углубляют фундаментальные знания в области основных законов естествознания и способствуют формированию материалистического мировоззрения, а физическая и коллоидная химия являются теоретической основой для всех пищевых технологий с их чрезвычайно сложными физико-химическими процессами.

В связи с этим содержание данного курса "Физическая и коллоидная химия" определяется материалом, необходимым для понимания технологий пищевых производств.

ГЛАВА 1. ПОЛЯРНОСТЬ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СВЯЗИ. МОМЕНТ ДИПОЛЯ МОЛЕКУЛЫ

Молекулы, состоящие из одинаковых атомов (H_2 , O_2 , и др.), или многоатомные молекулы (CO_2 , CS_2 , C_6H_6 и др.), характеризующиеся симметричным распределением электронной плотности относительно ядер, называются *неполярными*. В таких молекулах электрические центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов совпадают. В остальных молекулах связь между атомами всегда более или менее полярна. Это объясняется тем, что атомы отличаются по размеру и электронейтральности.

Молекулы, характеризующиеся несимметричным распределением электронной плотности относительно ядер, называют *полярными*. В полярных молекулах электрические центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают. Вследствие этого в молекулах возникает постоянный электрический диполь, т.е. система двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов q_+ и q_- , разделенных расстоянием l , называемый длиной диполя. Взаимодействие молекулы с электрическим полем зависит от величины и направления вектора μ – электрического момента диполя

$$\mu = q \cdot l, \quad (1.1)$$

выражаемого в кулон-метрах или *дебаях* ($1 \text{ Д} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$). Вектор μ направлен от отрицательного к положительному полюсу. Момент диполя непосредственно характеризует полярность молекулы. Особенно велики значения μ у молекул с ионной связью. У неполярных молекул $\mu = 0$. Величина момента диполя характеризует симметрию молекулы.

Момент диполя определяют экспериментально, измеряя диэлектрическую проницаемость ε веществ при различных температурах. Диэлектрическая проницаемость – это величина, характеризующая степень уменьшения напряженности электрического поля веществом по сравнению с вакуумом. Например, если вещество поместить во внешнее электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость последнего возрастает ε раз, т.е. $\varepsilon = C/C_0$, где C и C_0 – емкость конденсатора в вакууме и в веществе. Возрастание емкости в результате уменьшения силы электрического поля вызывается наличием постоянного момента диполя μ и деформацией молекул под действием поля (поляризацией). Как видно, под влиянием электрического поля

происходит не только ориентация молекул полярного вещества по направлению поля, но и возникновение дополнительного – наведенного (индуцированного) момента диполя $\mu_{инд}$ за счет смещения электронов и частично ядер.

Для не очень сильных полей

$$\mu_{инд} = \alpha \cdot E, \quad (1.2)$$

где E – напряженность поля, в котором находится частица;

α – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент пропорциональности α называют *поляризуемостью* молекул (деформационной поляризуемостью). Поляризуемость – это способность атомов и молекул приобретать момент диполя $\mu_{инд}$ в электрическом поле напряженностью E . Чем больше α , тем больше молекула поддается деформации. Наведенный момент диполя сразу же исчезает, как только поле снимается.

Различают несколько видов поляризации. Электронная поляризация $\alpha_{эл}$ обусловлена смещением в поле электронных орбиталей относительно атомных ядер; атомная поляризация $\alpha_{ат}$ – смещением атомов разного типа в молекулах; ориентационная поляризация $\alpha_{ор}$ – стремление молекулы ориентировать свой постоянный диполь в направлениях силовых линий поля:

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (1.3)$$

где k – постоянная Больцмана.

Как видно из формулы, тепловое движение препятствует ориентации молекул в поле. Полная поляризуемость полярных молекул

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ат} + \alpha_{ор}. \quad (1.4)$$

Так как деформационная поляризуемость $\alpha_{д}$ характеризует смещение электронного облака и ядер относительно прежних положений, то она представляет собой сумму электронной и атомной поляризуемости: $\alpha_{д} = \alpha_{эл} + \alpha_{ат}$. Но так как ядра менее подвижны, чем электроны, то $\alpha_{ат}$ пренебрегают, поэтому $\alpha_{д} \approx \alpha_{эл}$. В связи с этим полная поляризуемость полярных молекул

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_{ор}. \quad (1.5)$$

Поляризуемость (Π) молекул связана с диэлектрической проницаемостью вещества формулой Ланжевена-Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \left(\alpha_{эл} + \frac{N_A \mu^2}{3RT} \right), \quad (1.6)$$

где M – молярная масса вещества;
 ρ – его плотность;
 N_A – постоянная Авогадро;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – абсолютная температура;
 P – молярная поляризация.

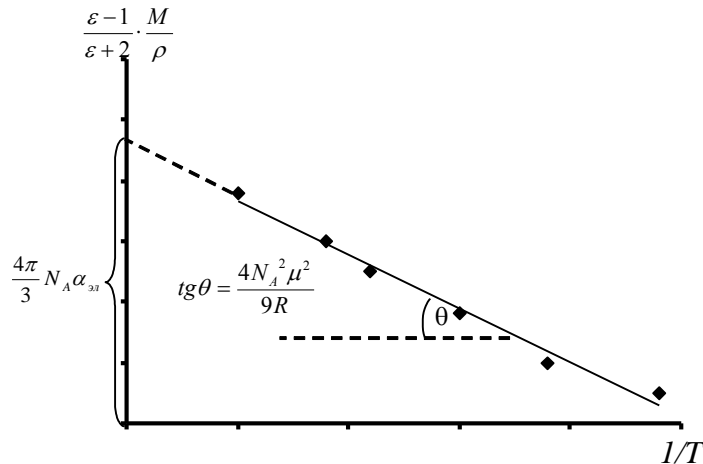


Рисунок 1.1 – График зависимости поляризуемости от обратной абсолютной температуры

Диэлектрическая проницаемость – важная макрохарактеристика вещества, показывающая, во сколько раз напряженность поля, заполненного молекулами, меньше напряженности поля в вакууме.

Если экспериментально измерить емкость конденсатора с изучаемым веществом при разных температурах, зная его плотность, можно определить μ , построив график в координатах $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = f(1/T)$,

тогда отрезок отсекаемый на оси ординат будет равен $\frac{4\pi}{3} N_A \alpha_{эл}$, а тан-

генс угла наклона прямой – $\frac{4N_A^2 \mu^2}{9R}$ (рис. 1.1). Зная μ и ε , по уравнению можно вычислить $\alpha_{эл}$.

Поляризация молекул (атомов, ионов) возникает не только под действием внешнего постоянного электрического поля в конденсаторе, но и при взаимодействии частиц друг с другом, а также под действием переменного поля, которое создается в веществе тогда, когда через него проходят электромагнитные колебания. К последним относятся лучи видимого света. В электромагнитном поле низкой частоты могут проявляться все виды поляризации. В переменном поле

вид и величина поляризации зависят от частоты изменения его электромагнитной волны. Общая поляризация уменьшается с увеличением частоты приложенного поля. Для каждого вида поляризации имеется своя критическая частота переменного электромагнитного поля. Ориентационная поляризация стремится к нулю при частотах поля до 10^{10} Гц, когда ориентация диполей, не поспевает за изменением поля. Атомная поляризация исчезает при частоте порядка 10^{13} Гц, так как при такой частоте ядра атомов или молекулярных групп не успевают сместиться. Если частота колебаний электромагнитного поля превышает 10^{13} Гц, поляризация молекул осуществляется только за счет смещения электронов. Поле своим действием стремится изменить положение и направление движения электронов в молекуле. Действует поле в направлении, противоположном силе, стремящейся сохранить электроны в исходном состоянии. Таким образом, действием быстропеременного электромагнитного поля лучей видимого света, частота колебаний которого имеет порядок 10^{15} Гц, в молекуле может быть вызвана только электронная поляризация. Действие света, вызывающее оптическую индукционную поляризацию, оценивается по несложной функции показателя преломления света n , которую называют рефракцией

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

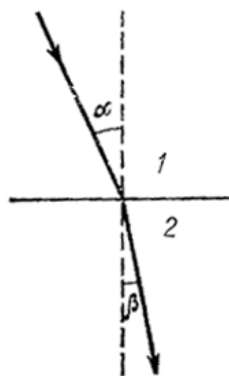


Рисунок 1.2 – Преломление светового луча на границе раздела двух прозрачных веществ

Ход луча видимого света на границе перехода из прозрачного вещества 1 в вещество 2 с большей плотностью изменяет направление, т.е. преломляется (рис. 1.2). Отношение синуса угла падения светового луча (α) к синусу угла преломления (β) называется относительным показателем преломления вещества 2 по отношению к веществу 1 . Оно равнозначно отношению скорости v_1 распространения

света в веществе 1 к скорости v_2 распространения в веществе 2:

$$n_{21} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}. \quad (1.7)$$

Практически показатель преломления вещества определяют в рефрактометре по отношению к воздуху и обозначают его n_λ . По Максвеллу, если диэлектрическая проницаемость и показатель преломления прозрачных неполярных диэлектриков измерены для электромагнитных волн с одной и той же бесконечно большой длиной, то

$$\varepsilon = n^2. \quad (1.8)$$

Подставляя значение ε из (1.8) в (1.6), получим уравнение Лоренц-Лорентца

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \cdot \alpha_{эл}. \quad (1.9)$$

Эта формула лежит в основе рефрактометрии – метода анализа и исследования, основанного на измерении показателя преломления вещества. Формула справедлива для высоких частот внешнего поля, соответствующих видимой и УФ-областям. При более медленных колебаниях (например, в ИК-области) необходимо учитывать и атомную поляризацию, так как в таком поле успевают сместиться не только электроны, но и ядра. В этом случае суммарная поляризуемость связана с диэлектрической проницаемостью формулой Клазиуса-Моссоти:

$$R_m = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \cdot (\alpha_{эл} + \alpha_{ам}). \quad (1.10)$$

Показатель преломления зависит от фазового состояния вещества, поляризуемости, длины волны проходящего света, температуры и давления. Рефракция не зависит от этих факторов и является электрооптической характеристикой вещества, зависящей от строения его молекул. Сравнивая молярную поляризацию и молярную рефракцию, рассчитанные по (1.6) и (1.9), можно сделать заключение о полярности молекулы исследуемого вещества. Если молекулы вещества полярные и обладают постоянным дипольным моментом, то $P > R$; если молекулы неполярные, то $P \approx R$.

Согласно физическому смыслу и размерности молярной рефракции, ее в первом приближении можно рассматривать как сумму атомных рефракций и рефракций связей, так как объем молекулы близок к сумме объемов составляющих ее атомов. В этом заключает-

ся аддитивность рефракции

$$R'_m = \sum q R_{am} + \sum m_{св}, \quad (1.11)$$

где q и m – число атомов и инкрементов связей соответственно.

Значения атомных рефракций представлены в справочных таблицах и даются с указанием, в какую группировку входит тот или иной атом. Например, имеются значения R_{am} для азота, находящегося в первичных, вторичных или третичных алифатических аминах, нитрилах, аммиаке и т.п. Различают атомные рефракции карбонильного, гидроксильного и эфирного кислорода. В справочниках также приводятся рефракции отдельных групп (CH_2 , NH_2 , NO_2 и др.) и связей (C-H , C=O и др.). Таким образом, сравнивая значения R_m (экспериментальной), определенной по формуле Лоренц-Лорентца (1.9), с R'_m (теоретической), определенной по формуле (1.11), можно относительно просто и надежно делать заключение о характере связей между атомами и устанавливать структуру молекулы.

Контрольные вопросы к разделу

1. Полярные и неполярные молекулы. Различие в строении.
2. Момент диполя.
3. Поляризация и поляризуемость молекулы. Виды поляризации.
4. Уравнение Ланжевена-Дебая.
5. Поляризация в переменном поле. Критическая частота поляризации.
6. Показатель преломления. Рефракция.
7. Уравнения Лоренц-Лорентца и Клаузиса-Моссоти. Область применения.
8. Связь мольной поляризации и мольной рефракции в зависимости от строения молекулы.
9. Аддитивность рефракции. Определение структуры молекулы методом рефракции.

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

2.1. Термодинамические свойства газов и газовых смесей

Состояние данной массы газа определяется тремя величинами (параметрами): давлением p , объемом V и температурой T . Эти величины связаны между собой функциональной зависимостью, которая может быть представлена соотношением $f(p, V, T) = 0$, называемым уравнением состояния. Уравнение состояния идеального газа выводится из трех законов: Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро. Реальные газы подчиняются этим законам тем точнее, чем меньше давление и выше температура.

Закон Бойля-Мариотта. При постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению. Если V_1 и V_2 – объемы газа при давлении p_1 и p_2 соответственно, то

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}; \quad V_1 p_1 = V_2 p_2; \quad \text{или} \quad V \cdot p = const. \quad (2.1)$$

Из закона Бойля – Мариотта вытекает следствие: при постоянной температуре плотность газа ρ пропорциональна его давлению:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.2)$$

Закон Гей-Люссака и Шарля. При постоянном давлении с повышением температуры на 1°C объем данной массы газа увеличивается на $1/273,15$ его объема при 0°C :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right), \quad (2.3)$$

где V – объем газа при температуре $t^\circ\text{C}$;

V_0 – объем газа при 0°C .

При замене шкалы Цельсия абсолютной температурной шкалой (шкалой Кельвина), для которой $T = 273,15 + t$, этот закон можно сформулировать следующим образом: при постоянном давлении объем данной массы газа пропорционален его абсолютной температуре:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (2.4)$$

где V_1 и V_2 – объемы газа при абсолютных температурах T_1 и T_2 соответственно.

При постоянном объеме зависимость давления данной массы газа от температуры записывается уравнениями:

$$p = p_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right); \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (2.5)$$

Объединенный закон Бойля-Мариотта – Гей-Люссака выражается уравнением:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}, \quad (2.6)$$

где p_1 и V_1 – давление и объем данной массы газа при абсолютной температуре T_1 ;
 p_2 и V_2 – давление и объем той же массы газа при абсолютной температуре T_2 .

Закон Авогадро. В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится равное число молекул.

Число молекул (N_A) в 1 моль вещества одинаково у всех веществ и равно $6,02 \cdot 10^{23}$ (число Авогадро). Следовательно, 1 моль различных веществ, находящихся в газообразном состоянии при одинаковой температуре и одинаковом давлении, занимают равные объемы. При нормальных условиях (температура 0°C и давление $= 1,01325 \cdot 10^5$ Па) объем 1 моль газа равен 22,414 л.

Уравнение состояния идеального газа – *Уравнение Менделеева-Клапейрона* для n моль газообразного вещества:

$$pV = nRT, \quad (2.7)$$

где R – универсальная газовая постоянная, числовое значение которой зависит от единиц измерения других величин. Величина ее выражается в единицах СИ Дж/(моль · К).

Последнее уравнение может быть использовано для определения относительной молекулярной массы M . Заменяя в нем величину n отношением m/M , где m – масса газа, а M – молярная масса данного газа, и решая его относительно M , получим:

$$M = \frac{mRT}{pV}. \quad (2.8)$$

Закон Дальтона. Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений составных частей (компонентов):

$$p_{\text{об}} = p_1 + p_2 + \dots + p_k, \quad (2.9)$$

где $p_{\text{об}}$ – общее давление смеси газов;

p_1, p_2, p_k – парциальные давления компонентов смеси.

Парциальным давлением называется давление каждого компонента, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

Зависимость между парциальными давлениями и общим выра-

жается уравнениями:

$$p_1 = \frac{n_1 p_{об}}{\sum n_i}, \quad p_2 = \frac{n_2 p_{об}}{\sum n_i}, \quad p_k = \frac{n_k p_{об}}{\sum n_i}. \quad (2.10)$$

Отношения $n_1/\sum n_i$, $n_2/\sum n_i$, ..., $n_k/\sum n_i$ называют молярными долями данного компонента. Если молярную долю обозначить через x , то парциальное давление любого i -го компонента смеси (где $i = 1, 2, \dots, k$) будет равно

$$P_i = x_i p_{об}. \quad (2.11)$$

Таким образом, парциальное давление каждого компонента равно произведению его молярной доли на общее давление смеси.

2.2. Основы термодинамики

Термодинамика – наука, изучающая превращения различных форм энергии друг в друга и устанавливающая законы этих превращений.

Как самостоятельная дисциплина термодинамика возникла в середине XIX века и развивалась на почве изучения тепловых процессов и работы паровых машин.

В настоящее время термодинамика рассматривает большое количество физических и химических явлений, сопровождающихся энергетическими эффектами. На основе законов термодинамики изучается работа холодильных машин, процессов в компрессорах, в двигателях внутреннего сгорания, в реактивных двигателях, процессы при электролизе, работа гальванических элементов, при проведении различных химических реакций. Исследования методами термодинамики позволяют не только подводить энергетические балансы, но также определять, в каком направлении и до какого предела могут протекать различные процессы при заданных условиях. Термодинамика, таким образом, дает возможность сознательно управлять различными физико-химическими процессами.

Химическая термодинамика представляет собой один из основных разделов физической химии. На основе знания общих законов термодинамики в химической термодинамике решают задачу об условиях, при которых данный процесс может быть реализован в желаемом направлении и с наибольшим выходом продуктов. Для решения таких вопросов термодинамическим методом необходимо знать только начальное состояние системы и те внешние условия, в которых она находится.

К основным понятиям термодинамики относятся следующие.

Тело или совокупность взаимодействующих тел материального мира, обособленных физически или воображаемыми границами раздела от окружающей среды, называется *термодинамической системой* (или просто системой).

Различают системы гомогенные и гетерогенные.

Гомогенной называется однородная система, состоящая из одной фазы.

Гетерогенной называется система, состоящая из двух и более фаз, отделенных одна от другой поверхностью раздела.

Фаза – совокупность однородных частей системы, имеющая одинаковый состав во всем объеме, одинаковые физические и химические свойства и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Система, не обменивающаяся с окружающей средой массой и энергией в форме теплоты и работы, называется *изолированной*.

Система, обменивающаяся с окружающей средой энергией, называется *открытой*.

Система, обменивающаяся с окружающей средой энергией, но не обменивающаяся массой, называется *закрытой*.

Совокупность всех физических и химических свойств системы, определяющих ее состояние, называется *термодинамическими параметрами состояния*.

Так, к термодинамическим параметрам состояния относятся температура, давление, масса, плотность, химический состав фаз, входящих в систему, и некоторые другие параметры.

В любом процессе изменение термодинамических параметров зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода.

Всякое изменение в системе, связанное с изменением одного или нескольких термодинамических параметров, называется *термодинамическим процессом*.

Процесс, при котором система после ряда изменений возвращается в исходное состояние, называется *круговым процессом* или *циклом*.

Состояние системы, при котором термодинамические параметры не изменяются самопроизвольно во времени и имеют одинаковое значение во всех точках объема отдельных фаз, называется *равновесным*.

Состояние системы, при котором термодинамические параметры внутри фазы распределяются неравномерно и изменяются во времени, называются *неравновесными*.

Термодинамика основывается на фундаментальных законах природы, называемых обычно нулевым, первым, вторым и третьим законами термодинамики.

2.3. Нулевой закон термодинамики. Термодинамическое равновесие

Если два тела, температуры которых при оценке с помощью наших органов чувств сильно отличаются друг от друга (например, раскаленный металл и холодная вода), привести в соприкосновение друг с другом, то одно тело будет нагреваться, а другое – охлаждаться, пока не прекратятся в системе всякие изменения. В этом случае говорят, что два тела находятся в термодинамическом равновесии друг с другом и имеют одинаковую температуру. Термодинамическое равновесие наступает не только в случае соприкосновения двух, но и в случае соприкосновения нескольких тел.

В 1931 г. Р. Фаулер сформулировал закон термодинамического равновесия.

Если каждая из систем А и В находятся в тепловом равновесии с системой С, то можно утверждать, что системы А и В находятся в тепловом равновесии друг с другом.

Это утверждение, которое получило название **нулевого закона термодинамики**, является одним из основных законов природы.

2.4. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии в применении его к термодинамическим процессам. Можно дать несколько (по существу равноценных) формулировок этого закона:

а) общая энергия изолированной системы остается постоянной, независимо от каких бы то ни было изменений, происходящих в этой системе;

б) изменение внутренней энергии системы (ΔU) равно разности между количеством сообщенной системе теплоты Q и количеством работы A , совершенной системой.

Математическое выражение первого закона термодинамики будет иметь вид:

$$\Delta U = Q - A. \quad (2.12)$$

Q считается положительной, если теплота поглощается системой, и отрицательной, если теплота выделяется.

Из первого начала термодинамики вытекает следствие – передача энергии от системы к окружающей среде и наоборот осуществляется в виде теплоты (Q) и работы (A).

Теплота – это форма передачи энергии от одной части системы к другой вследствие неупорядоченного (хаотического) движения молекул. Количеством теплоты называют меру переданной энергии от одной системы к другой в результате ударов молекул о границу их раздела. Теплота не является функцией состояния системы и зависит от пути процесса, так как теплота связана с процессом, а не с состоянием системы.

Следует отметить, что Q и A – абсолютные значения количества теплоты и работы, а не их изменения, так как теплота и работа не являются функциями состояния и не могут быть выражены в форме ΔQ и ΔA .

Для бесконечно малых элементарных процессов уравнение (2.12) имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + pdV + \delta A', \quad (2.13)$$

где pdV – элементарная работа, совершаемая системой против внешнего давления (работа расширения);

$\delta A'$ – сумма всех остальных видов элементарных работ (электрическая, магнитная и др.).

Величину $\delta A'$ называют полезной работой. В химической термодинамике принимают во внимание только работу расширения, а работу $\delta A'$ считают равной нулю. Поэтому

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.14)$$

Уравнения (2.12) и (2.14) являются математическим выражением первого закона термодинамики. Из этих уравнений следует, что количество теплоты, подведенное к системе или отведенное от нее, идет на изменение внутренней энергии и на работу, совершаемую системой или совершаемую над системой.

Из первого закона термодинамики вытекает ряд следствий, имеющих большое значение для физической химии и решения различных технологических задач. Мы ограничимся применением первого закона термодинамики только для идеальных газов и рассмот-

рим важнейшие процессы: изохорический, изобарический, изотермический и адиабатический.

2.4.1. Изохорический процесс

Изохорический процесс протекает при постоянном объеме, поэтому система никакой работы не совершает. В этом случае вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы. Если $V = const$, то $A = 0$, тогда $Q_V = \Delta U$

При изохорическом процессе количество теплоты, получаемое системой, можно вычислить по уравнениям:

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1); \quad Q_V = \frac{nC_V T_1}{T_2}(p_2 - p_1), \quad (2.15)$$

где n – количество вещества;

p_1 и p_2 – соответственно начальное и конечное давление системы;

C_V – молярная теплоемкость при постоянном объеме или $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT}$;

T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры соответственно.

2.4.2. Изобарический процесс

Если теплота поглощается системой при постоянном давлении, то в системе соответственно увеличивается энтальпия. Если $p = const$, то $\Delta U = Q_p - A$, но $\Delta U + A = \Delta H$. Тогда

$$Q_p = \Delta H.$$

Количество теплоты, получаемое системой в этих условиях, может быть вычислено по уравнениям:

$$Q_p = nC_p(T_2 - T_1); \quad Q_p = \frac{nC_p T_1}{T_2}(V_2 - V_1), \quad (2.16)$$

где C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении, или $C_p = \frac{\delta Q_p}{dT}$;

V_1 и V_2 – начальный и конечный объем системы соответственно.

Работа при изобарическом процессе выражается уравнением:

$$A = p(V_2 - V_1). \quad (2.17)$$

2.4.3. Изотермический процесс

Если совершается изотермический процесс, то внутренняя энергия системы при этом не меняется. Вся сообщаемая теплота расходуется на работу по расширению системы.

Если $T = const$, то $\Delta U = 0$, тогда $Q = A$.

Работа изотермического расширения системы может быть вычислена по уравнениям:

$$A = nRT \cdot 2.3 \lg \frac{V_2}{V_1}; \quad A = nRT \cdot 2.3 \lg \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.18)$$

2.4.4. Адиабатический процесс

При адиабатическом процессе теплообмен между данной системой и окружающей средой отсутствует, поэтому $Q = 0$. При этом система может совершать работу только за счет убыли внутренней энергии: $A = -\Delta U$. Работа в этом случае может быть вычислена по одному из следующих уравнений:

$$A = nC_V(T_1 - T_2); \quad A = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}; \quad A = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_1 - T_2), \quad (2.19)$$

где $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

Связь между давлением, объемом и температурой в начале и конце адиабатического процесса выражается уравнениями:

$$P_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma; \quad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}; \quad T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}. \quad (2.20)$$

Для одноатомных газов

$$C_V = \frac{3}{2}R, \quad \text{а} \quad C_p = \frac{5}{2}R. \quad \text{Следовательно,} \quad \frac{C_p}{C_V} = \gamma; \quad \gamma = 1,67$$

Для двухатомных газов $C_V = \frac{5}{2}R$, а $C_p = \frac{7}{2}R$. Отсюда $\frac{C_p}{C_V} = \gamma = 1,40$.

2.5. Второй закон термодинамики

Согласно второму закону термодинамики теплота самопроизвольно может переходить только от более нагретого тела к менее нагретому. Установлено, что в работу может превращаться только часть той теплоты, которая переходит от нагревателя к холодильнику, и тем большая, чем больше разность температур:

$$A = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (2.21)$$

где Q – теплота, отдаваемая нагревателем;

T_1 и T_2 – температуры нагревателя и холодильника соответственно.

Отношение A/Q называется коэффициентом полезного действия (КПД) – η . Отсюда

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (2.22)$$

Как известно, молекулы движутся хаотично, и вероятность того, что хаотичное тепловое движение молекул перейдет в направленное движение, ничтожно мала. Напротив, направленное движение молекул может полностью перейти в хаотическое (работа может полностью перейти в теплоту). Таким образом, можно сделать вывод, что протекание самопроизвольных процессов сопровождается рассеиванием тепловой энергии. Чтобы процесс рассеивания энергии характеризовать количественно, потребовалась термодинамическая функция, которая показывала бы, как изменяется рассеивание энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Эту функцию ввел Клазиус и назвал *энтропией* S . Изменение энтропии ΔS в каком-либо процессе зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода.

Наиболее просто ΔS определяется для обратимых неизолированных изотермических процессов:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (2.23)$$

где Q – количество теплоты, сообщенной системе.

Так как изменение энтропии зависит только от начального и конечного состояния, то для необратимого процесса:

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T}. \quad (2.24)$$

Известно что при обратимом процессе совершаемая системой работа больше, чем при необратимом ($\delta A_{\text{обр}} > \delta A_{\text{необр}}$). Следовательно, $\delta Q_{\text{обр}} > \delta Q_{\text{необр}}$. Тогда математическое выражение для энтропии в общем виде будет

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (2.25)$$

где знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства – к обратимым.

Если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то $\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}}$.

Энтропия является экстенсивным свойством системы: если массу системы увеличить в n раз при данной температуре, элементарное количество теплоты, подводимое к системе, увеличится в n раз.

Энтропия вещества зависит от его природы и массы, а также от

температуры. В литературе приводятся молярные значения энтропии, выражаемые в Дж/(моль·К).

Подставляя значение δQ из выражения (2.25) в (2.12), получают уравнение

$$TdS \geq dU + pdV; \quad TdS \geq dU + \delta Q, \quad (2.26)$$

которое объединяет математически первый и второй закон термодинамики и является фундаментальным уравнением термодинамики. Из него следует, что S является функцией U и V .

2.6. Третий закон термодинамики

Если в уравнении (2.25) для обратимого процесса заменить значение δQ на $C_p dT$ согласно равенству (2.16), то получим

$$dS = \frac{C_p dT}{T}. \quad (2.27)$$

Интегрирование этого выражения от абсолютного нуля до температуры T приводит к выражениям

$$\int_0^T dS = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT; \quad S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (2.28)$$

где S_0, S_T – энтропия вещества при абсолютном нуле и температуре T соответственно.

Определяя энтропии вещества при разных температурах, Нернст (1906) пришел к выводу, что изменение энтропии многих процессов при температурах, близких к абсолютному нулю, пренебрежительно мало. Позднее Планк (1912), Льюис и Рендал (1923) выдвинули постулат о том, что при абсолютном нуле энтропия S_0 чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна нулю. Этот постулат Планка настолько важный, что получил название третьего закона термодинамики. Энтропию, найденную относительно $S_0=0$, называют абсолютной энтропией.

В расчетах используют стандартную энтропию S_{298}^0 . Стандартной называют энтропию при стандартных условиях ($p^0=1.013 \cdot 10^5$ Па и 298 К). Рассчитывают энтропию для 1 моль вещества при неизменном агрегатном состоянии с учетом (2.16) по уравнению

$$S_T = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (2.29)$$

2.6.1. Изменение энтропии в некоторых процессах

Изменение энтропии как функции состояния не зависит от того, совершается процесс обратимым или необратимым путем.

Изменение энтропии при фазовых превращениях. К фазовым превращениям относят процессы плавления, кристаллизации, испарения, конденсации и т.п. Такие процессы протекают при постоянных давлении и температуре. Изменение энтропии в этих процессах можно вычислить по уравнению

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \delta Q = \frac{1}{T} \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} d(\Delta H) = \frac{\Delta H}{T}, \quad (2.30)$$

где ΔH и T – молярная теплота и температура фазового превращения.

Изменение энтропии в химических реакциях. При протекании химической реакции изменение энтропии рассчитывают с использованием значений стандартных энтропий ее участников:

$$\Delta S_{r,298} = \sum (v_i S_i^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i S_i^0)_{\text{исх}}, \quad (2.31)$$

где $\sum (v_i S_i^0)_{\text{прод}}$ и $\sum (v_i S_i^0)_{\text{исх}}$ – сумма стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

2.6.2. Применение энтропии для решения физико-химических задач

Энтропия как критерий возможности, направления и предела протекания процессов в изолированной системе. В изолированной системе $\delta Q=0$, поэтому внутренняя энергия, и объем постоянны. Тогда в соответствии с (2.24) и (2.25)

$$(dS)_{U, V} \geq 0, \quad (\Delta S)_{U, V} \geq 0. \quad (2.32)$$

Отсюда следует, что в изолированной системе без сообщения энергии извне протекают только такие самопроизвольные процессы, в которых энтропия растет, т.е. необратимые процессы. Вполне очевидно, что процесс протекает до тех пор, пока в системе не наступит равновесие, характеризующееся максимальным значением энтропии. Следовательно, пределом протекания процесса являются

$$S_{U, V} = S_{\text{max}}; \quad (\Delta S)_{U, V} = 0. \quad (2.33)$$

Энтропия как мера неупорядоченности в системе. На примерах фазовых превращений (см. п. 2.6.1) было показано, что знак величины ΔS в уравнении (2.30) определяется знаком теплоты фазового превращения. Если $\Delta H > 0$, то и $\Delta S > 0$. Увеличение энтропии связано с

усилением хаотичного движения молекул. Следовательно, рост энтропии связан с увеличением неупорядоченности в системе. Чем больше хаос, тем больше энтропия.

Энтропия как мера связанной энергии. Так как $\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}}$, а на основании (2.30) $\Delta H = TS_{\text{кон}} - TS_{\text{нач}}$, то

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{нач}} = TS_{\text{кон}} - TS_{\text{нач}}. \quad (2.34)$$

Из (2.34) следует, что произведение TS имеет размерность энергии. Чем больше S , тем больше TS и H , а чем больше H , тем сильнее хаотичное движение молекул и рассеивание энергии и ниже работоспособность системы.

Следовательно, энтропия характеризует ту часть энергии (TS), которая не превращается в работу. Ее называют *связанной энергией*.

При одинаковом запасе общей энергии система может иметь разную работоспособность. Например, сжатый и разряженный газ имеют разную энтропию: для сжатого газа она значительно ниже. Поэтому при одинаковом запасе общей энергии сжатый газ обладает большей работоспособностью.

Энтропия как вероятность нахождения системы в данном состоянии. Статистический характер второго закона термодинамики. Допустим, что в одной половине сосуда, имеющего перегородку, находится газ. Если перегородку убрать, то газ займет весь объем сосуда в результате хаотического движения его молекул. Новое состояние газа по сравнению с первоначальным менее упорядочено, поэтому энтропия газа будет больше. Вероятность того, что через какое-то время молекулы газа соберутся в одной половине сосуда, равна нулю. Следовательно, самопроизвольное расширение газа более вероятно по сравнению с самопроизвольным сжатием газа. Количественную связь между энтропией S и термодинамической вероятностью W нахождения системы в данном состоянии выражают с помощью уравнения Больцмана

$$S = k \cdot \ln W, \quad (2.35)$$

где k – постоянная Больцмана.

Из уравнения (2.35) следует, что чем больше энтропия системы, тем больше вероятность нахождения ее в данном состоянии. Естественная тенденция самопроизвольного изменения состояния системы направлена к состоянию с более высокой энтропией. Увеличение энтропии в самопроизвольных процессах указывает наиболее вероят-

ные пути их осуществления в изолированной системе. Поэтому второй закон термодинамики можно рассматривать как закон вероятности, применяемый к системам, состоящим из большого числа частиц. В этом заключается статистический характер второго закона термодинамики. Только при большом числе частиц наиболее вероятное направление процесса становится неизбежным, в то время как в системах из малого числа частиц возможны и менее вероятные процессы за счет флуктуаций.

Второй закон термодинамики применим лишь к изолированным системам ограниченных объемов.

2.7. Термодинамические функции и общие условия равновесия систем

Как было показано выше, критерием для суждения о направлении процессов в изолированных системах может служить изменение энтропии. Однако на практике большинство процессов протекает в неизолированных системах и связано с теплообменом и изменением объема. Поэтому для неизолированных систем необходимо иметь другие критерии. Возможность или невозможность протекания процессов при этом можно связывать с работой, которую они могут произвести.

Действительно, используя уравнение первого закона термодинамики и уравнение для энтропии, получим:

$$\delta A = \Delta Q - dU \leq TdS - dU, \quad (2.36)$$

где знак равенства определяет работу обратимого равновесного процесса, а знак неравенства – необратимого неравновесного процесса, т.е.

$$\delta A_{\text{равн}} = TdS - dU; \quad \delta A_{\text{неравн}} < TdS - dU. \quad (2.37)$$

Сравнивая две последние формулы, получим, что $\delta A_{\text{равн}} > \delta A_{\text{неравн}}$, т.е. работа равновесного процесса максимальна.

Для максимальной работы (A_{max}) при постоянной температуре получим:

$$A_{\text{max}} = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1); \quad A_{\text{max}} = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \quad (2.38)$$

Так как внутренняя энергия U – функция состояния, выражения, стоящие в скобках, являются функциями состояния системы. Обозначив через $F = U - TS$ получим:

$$A_{\text{max}} = F_1 - F_2 = -\Delta F; \quad (\Delta F = F_2 - F_1), \quad (2.39)$$

где F – функция состояния, называемая *изохорно-изотермическим потенциалом* или *свободной энергией* (а также *энергией Гельмгольца*).

Таким образом, максимальная работа при изохорно-изотермическом равновесном процессе равна убыли свободной энергии системы.

Из выражения свободной энергии следует, что

$$U = F + TS, \quad (2.40)$$

т.е. внутренняя энергия состоит из двух частей: свободной энергии F и связанной энергии TS . Свободная энергия – это та часть внутренней энергии, которая при обратимом изотермическом процессе может быть полностью превращена в работу. Связанная энергия не может быть превращена в работу при постоянной температуре, а переходит только в теплоту, так как $T\Delta S = Q$, т.е. энтропия здесь служит мерой обесценения энергии.

При постоянном объеме $\delta A = p\Delta V = 0$, получим:

$$0 \leq -\Delta F, \text{ или } \Delta F \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимому процессу, а знак $<$ – к необратимому.

Из этого следует, что *свободная энергия не изменяется при обратимых процессах, а при необратимых может только убывать*. Следовательно, свободная энергия является критерием, который позволяет судить о направлении процессов в неизолированных системах. Условием равновесия в таких системах, очевидно, будет являться минимальное значение свободной энергии. Таким образом, свободная энергия может быть применена для выяснения направления процессов, протекающих в реальных системах при постоянных значениях объема и температуры. Если для данного процесса свободная энергия уменьшается, это означает, что он будет самопроизвольным.

Для процессов, протекающих при постоянных температуре и давлении, критерием, определяющим направление течения процесса, будет являться другая термодинамическая функция, называемая *изобарно-изотермическим потенциалом* G , или *энергия Гиббса*. Изобарно-изотермический потенциал определяется через другие термодинамические функции соотношением:

$$G = H - TS. \quad (2.41)$$

Заменив H на выражение для изобарно-изотермического процесса, получим:

$$G = U + pV - TS. \quad (2.42)$$

При переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение изобарного потенциала может быть вычислено следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 = (U_2 - U_1) + (p_2V_2 - p_1V_1) - (T_2S_2 - T_1S_1); \\ \Delta G &= \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \quad (\text{при } p = \text{const} \text{ и } T = \text{const}). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Преобразуем уравнения (2.43) согласно выражению (2.12) и получим

$$\Delta G = Q - A + p\Delta V - T\Delta S. \quad (2.44)$$

Для обратимого процесса при постоянной температуре $T\Delta S = Q$ и $A = A_{\max}$, так как работа обратимого процесса максимальна. В этом случае уравнение можно переписать в виде:

$$-\Delta G = A_{\max} - p\Delta V. \quad (2.45)$$

Таким образом, при постоянных температуре и давлении уменьшение изобарно-изотермического потенциала равно максимальной работе за вычетом работы расширения $p\Delta V$.

Для необратимого процесса при постоянной температуре следует, что $T\Delta S > Q_{\text{НЕОБР}}$ и разность $Q_{\text{НЕОБР}} - T\Delta S$ отрицательна. В этом случае уравнение будет иметь вид: $-\Delta G > A_{\max} - p\Delta V$.

Таким образом, для необратимого процесса при постоянных температуре и давлении уменьшение изобарно-изотермического потенциала больше, чем максимальная работа, получаемая помимо работы расширения системы.

При отсутствии других видов работы, кроме работы расширения, т.е. полагая $A_{\max} = 0$, и при постоянстве давления и температуры, получим: $\Delta G_{T,p} \leq 0$.

Из вышесказанного следует, что изобарно-изотермический потенциал системы при постоянных p и T уменьшается при неравновесных процессах и остается постоянным при равновесных.

Условием принципиальной осуществимости самопроизвольного процесса является, таким образом, уменьшение изобарно-изотермического потенциала, т.е. условие $\Delta G < 0$.

Очевидно, что равновесное состояние системы при постоянных p и T соответствует минимальному значению изобарно-изотермического потенциала, т.е. условию $\Delta G = 0$.

В таблице (табл. 2.1) приведены критерии, характеризующие обратимость и необратимость процессов при определенных условиях.

Соотношения, вытекающие из второго закона термодинамики, могут быть применены к химическим процессам для принципиального решения вопроса о направленности химических реакций, состояния равновесия и возможности его смещения.

Таблица 2.1 – Критерии обратимости процессов, при которых совершается только работа расширения

Условия, при которых протекает процесс	Обратимый равновесный процесс	Необратимый процесс
U и S = const	$\Delta U = 0$	$\Delta U < 0$
V и U = const	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$
T и V = const	$\Delta F = 0$	$\Delta F < 0$
T и p = const	$\Delta G = 0$	$\Delta G < 0$

Для решения вопроса о возможности протекания химической реакции в том или ином направлении необходимо, прежде всего, установить количественный критерий способности различных веществ вступать в химические реакции. В качестве такого критерия Д. Гиббсом (1878) и Г. Гельмгольцем (1884) было предложено считать ту максимальную работу, которую можно получить при обратимом протекании химической реакции. Так как большинство химических реакций протекают при постоянных p и T , максимальная работа химической реакции будет численно равна изменению изобарно-изотермического потенциала G . $A_{max} = -\Delta G$. Поэтому величину ΔG , являющуюся мерой химического взаимодействия реагентов, называют *химическим сродством*.

Для самопроизвольно протекающей химической реакции критерием протекания реакции в прямом направлении и в соответствии с уравнением для изобарно-изотермического процесса будет являться убыль изобарно-изотермического потенциала, т.е. условие: $\Delta G_{T,p} < 0$.

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то в обратном направлении она при данных p и T невозможна, так как для противоположного процесса $\Delta G_{T,p} > 0$, что противоречит второму закону термодинамики.

Химическая реакция протекает самопроизвольно до тех пор, пока не установится состояние химического равновесия, которому соответствует условие $\Delta G = 0$.

Таким образом, величина ΔG играет роль движущей силы химической реакции. Чем меньше ΔG , т.е. чем дальше система от состояния химического равновесия, тем более она реакционноспособна.

На рис. 2.1 схематически показано изменение ΔG по мере про-

текания химической реакции. Взаимодействие реагентов как в исходном состоянии (имеющих $G_{ИСХ}$), так и продуктов реакции (имеющих $G_{КОН}$) сопровождается убылью изобарно-изотермического потенциала. При этом вне зависимости от того, с какой стороны начат процесс, реакция самопроизвольно приходит к состоянию равновесия с минимальной величиной изобарного потенциала.

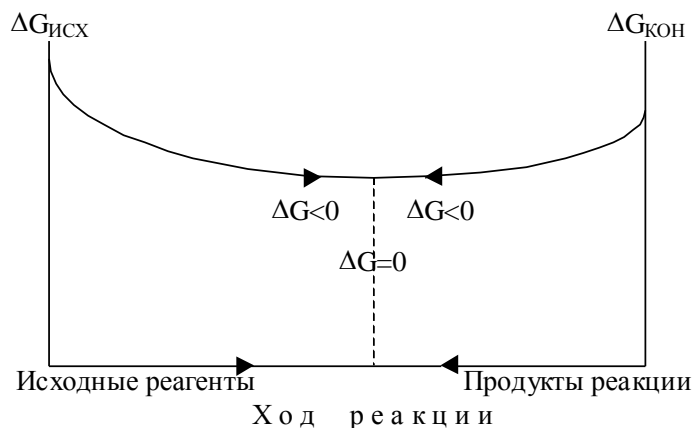


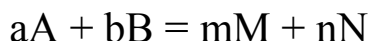
Рисунок 2.1 – Изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе химической реакции

Изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции можно вычислить по формуле:

$$\Delta G = \sum G_{КОН} - \sum G_{ИСХ}, \quad (2.46)$$

где: $\sum G_{ИСХ}$ и $\sum G_{КОН}$ – сумма значений изобарно-изотермических потенциалов исходных реагентов и продуктов реакции.

Для реакции



изменение изобарно-изотермического потенциала будет равно:

$$\Delta G = [m(\Delta G_{ОБР})_M + n(\Delta G_{ОБР})_N] - [a(\Delta G_{ОБР})_A + b(\Delta G_{ОБР})_B],$$

где: $\Delta G_{ОБР}$ – изобарно-изотермический потенциал образования соответствующего вещества.

Численное значение изменения изобарно-изотермического потенциала химической реакции зависит от агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции, а также от температуры и давления (концентрации). Поэтому для сравнения различных реакций вводят стандартное состояние реагирующей системы, когда концентрация (давление) каждого вещества равна единице, температура 298 К, а твердые или жидкие вещества находятся в модификациях, устойчивых в данных условиях. Пользуясь значениями ΔG^0_{298} , можно установить принципиальную осуществимость реакции.

В реальных условиях установление равновесия наблюдается не при $\Delta G^0_{298}=0$, а каком-то конечном значении изобарно-изотермического потенциала. В большинстве случаев можно считать, что «порогом» реакционной способности служит значение $\Delta G^0_{298} \approx +10$ ккал/моль. При $\Delta G^0_{298} < -10$ ккал/моль процесс принципиально осуществим, при $\Delta G^0_{298} > +10$ ккал/моль – неосуществим.

В случае идеальных газов можно рассчитать изменение свободной энергии реакции в зависимости от парциальных давлений компонентов. Можно показать, что для 1 моль идеального газа свободная энергия при данной температуре T и давлении p равна

$$G = G^0 + RT \ln p, \quad (2.47)$$

где G^0 – изобарно-изотермический потенциал вещества в стандартных условиях при температуре T .

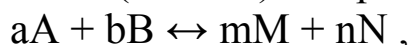
После несложных преобразований получим:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = [(mG_M^0 + nG_N^0) - (aG_A^0 + bG_B^0)] + RT(m \ln p_M + n \ln p_N - a \ln p_A - b \ln p_B).$$

Полагая, что $[(mG_M^0 + nG_N^0) - (aG_A^0 + bG_B^0)] = \Delta G^0$, получим:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_M^m \cdot p_N^n}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (2.48)$$

В состоянии равновесия ($\Delta G = 0$) для реакции будем иметь:



$$\ln \frac{p_{0M}^m \cdot p_{0N}^n}{p_{0A}^a \cdot p_{0B}^b} = -\frac{\Delta G^0}{RT}. \quad (2.49)$$

Важно отметить, что величины давлений p_0 в уравнении являются *равновесными* в отличие от значений этих величин в уравнении для неравновесного процесса, где они могут соответствовать как исходному состоянию реакционной смеси, так и любому моменту протекающей реакции.

В соответствии с законом действия масс

$$\frac{p_{0M}^m \cdot p_{0N}^n}{p_{0A}^a \cdot p_{0B}^b} = K_p, \quad (2.50)$$

где K_p есть константа равновесия.

Тогда, объединяя последние два уравнения, получим, что

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (2.51)$$

Следует отметить, что при изохорно-изотермическом процессе энергия Гельмгольца будет рассчитываться по аналогии с вышепри-

веденными вычислениями для изменения энергии Гиббса, и уравнение (2.51) приобретет вид

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C. \quad (2.52)$$

Так как изменение свободной энергии происходит при постоянстве объема, то константу равновесия K_C рассчитывают из отношений концентраций по аналогии с уравнением (2.50)

$$\frac{C_{0M}^m \cdot C_{0N}^n}{C_{0A}^a \cdot C_{0B}^b} = K_C. \quad (2.53)$$

Подставляя уравнение (2.51) в выражение (2.48), уравнение изотермы реакции можно записать в виде

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_M^m \cdot p_N^n}{p_A^a \cdot p_B^b} = RT \left(\ln \frac{p_M^m \cdot p_N^n}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right), \quad (2.54)$$

аналогично будет изменяться и изохорно-изотермический потенциал:

$$\Delta F = -RT \ln K_C + RT \ln \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} = RT \left(\ln \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_C \right). \quad (2.55)$$

Уравнения (2.54 и 2.55) называются *уравнением изотермы химической реакции*. Уравнения (2.54) и (2.55) связывают константы равновесия с изменением изобарно-изотермического и изохорно-изотермического потенциалов для стандартного состояния и позволяет с помощью термодинамических данных рассчитать ее. Очевидно, чем значительнее убыль этих потенциалов, тем больше K_p и K_C , и тем сильнее сдвинуто равновесие в сторону образования продуктов реакции.

Выше было отмечено, что K_p и K_C зависят от температуры. Эта зависимость дается дифференциальными уравнениями Вант-Гоффа, называемыми *изобарой* и *изохорой химической реакции*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.56)$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (2.57)$$

Уравнение (2.56) показывает, что при положительных значениях ΔH (эндотермическая реакция) левая часть уравнения положительна и K_p увеличивается с повышением температуры. Для экзотермической реакции ΔH отрицательна и K_p уменьшается с повышением темпера-

туры. В тех случаях, когда тепловой эффект реакции очень мал, K_p не зависит от температуры.

Полагая, что ΔH не зависит от температуры (это может быть справедливо в нешироком температурном интервале), можно проинтегрировать уравнение:

$$\int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} d \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}; \quad \ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.58)$$

Уравнение (2.58) Вант-Гоффа показывает, что между логарифмом K_p и обратной температурой существует линейная зависимость. Это имеет большое практическое значение, так как позволяет по тангенсу угла наклона прямой $\ln K_p = f(1/T)$ определить тепловой эффект реакции.

2.8. Термохимия

2.8.1. Закон Гесса

Тепловым эффектом реакции называют теплоту, выделенную или поглощенную в ходе химической реакции, протекающей необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме, причем температура исходных веществ (исх.) и продуктов реакции (прод.) одна и та же. В термодинамике положительной считают ту теплоту, которую *подводят* к системе (эта теплота поглощается системой), а отрицательной – ту, которую система *выделяет*. В термохимии приняты обратные обозначения.

Тепловой эффект химической реакции относят обычно к 1 моль образовавшегося вещества (обр.). С этой целью нередко в термохимических уравнениях коэффициент следует брать дробным.

Из первого закона термодинамики следует: $Q_V = \Delta U$; $Q_p = \Delta H$. Таким образом, тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме представляет собой изменение внутренней энергии системы ΔU , а при постоянном давлении – изменение энтальпии ΔH . Разница между ΔH и ΔU мала, если реакция идет между жидкими или твердыми веществами. В случае реакции с участием газообразных веществ это различие заметно. Если в реакции участвует n_1 моль, а получается n_2 моль газообразных веществ, то

$$\Delta H = \Delta U + RT(n_2 - n_1). \quad (2.59)$$

В термохимии чаще имеют дело с ΔH .

Основным законом термохимии является закон Гесса (1840) –

частный случай первого закона термодинамики: если процесс идет при постоянном давлении или при постоянном объеме, то тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает. Из закона Гесса вытекают следствия:

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования получающихся веществ и суммой теплот образования вступающих в реакцию веществ (с учетом их стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta H_{реакц} = \sum(\Delta H_{обр})_{прод} - \sum(\Delta H_{обр})_{исх}. \quad (2.60)$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания (сгор) исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции (с учетом их стехиометрических коэффициентов):

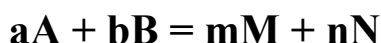
$$\Delta H_{реакц} = \sum(\Delta H_{сгор})_{исх} - \sum(\Delta H_{сгор})_{прод}. \quad (2.61)$$

Величины стандартных теплот образования и теплот сгорания находят в справочниках. Значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет определить тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены чисто, т.е. без побочных процессов.

2.8.2. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Используя закон Гесса, можно вычислить тепловой эффект реакции при той температуре (обычно это 298 К), при которой известны величины стандартных теплот образования или сгорания всех участников реакции. Чаще необходимо знать тепловой эффект реакции при различных температурах.

Рассмотрим реакцию



Обозначив через H энтальпию участника реакции, отнесенную к 1 моль, получим общее изменение энтальпии $\Delta H(T)$ реакции, что выразится равенством

$$\Delta H_{r,T} = (mH_M + nH_N) - (aH_A + bH_B),$$

если реакция протекает при постоянном давлении, то изменение энтальпии в системе будет равно тепловому эффекту $\Delta H_r(T)$. Продифференцируем это уравнение по температуре:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = m\left(\frac{\partial \Delta H_M}{\partial T}\right)_p + n\left(\frac{\partial \Delta H_N}{\partial T}\right)_p - a\left(\frac{\partial \Delta H_A}{\partial T}\right)_p - b\left(\frac{\partial \Delta H_B}{\partial T}\right)_p. \quad (2.62)$$

Так как $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$, то

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = mC_{pM} + nC_{pN} - aC_{pA} - bC_{pB} = \sum(C_p)_{\text{прод}} - \sum(C_p)_{\text{исх}} = \Delta C_p. \quad (2.63)$$

Уравнения для изобарного и изохорного процессов

$$\left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p; \quad \left(\frac{\partial \Delta H_r}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V, \quad (2.64)$$

называют уравнениями Кирхгофа (дифференциальная форма). Для получения расчетной формулы его интегрируют в пределах интервала температур 298- T :

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_{r,298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (2.65)$$

По этому уравнению можно рассчитывать тепловой эффект только в узком диапазоне температур.

При расчете теплового эффекта в большом интервале температур уравнение интегрируют в пределах $0 - T$ К и при этом учитывают зависимость теплоемкости от температуры в виде степенного ряда $C_p = aT + bT^2 + cT^3$, в соответствии с которым $\Delta C_p = \Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3$, тогда

$$\Delta H_{r,T} = \Delta H_0 + \int_0^T (\Delta aT + \Delta bT^2 + \Delta cT^3) dT. \quad (2.66)$$

Коэффициенты a , b , c находят экспериментально спектроскопическими методами. Для многих веществ они приведены в справочных таблицах. ΔH_0 – постоянная интегрирования.

Контрольные вопросы к разделу

1. Термодинамические свойства газов и газовых смесей. Газы идеальные и реальные.
2. Законы Бойля-Марриота и Гей-Люсака.
3. Уравнение Менделеева-Клайперона. Законы Дальтона и Авогадро.
4. Основные понятия в термодинамике.
5. Нулевой закон термодинамики. Термодинамическое равновесие.
6. Первый закон термодинамики, математическое выражение. Теплота, работа.
7. Первый закон термодинамики для изохорического и изобарического процессов.

8. Первый закон термодинамики для изотермического и адиабатического процессов.
9. Второй закон термодинамики, математическое выражение. КПД.
10. Энтропия. Связь первого и второго закона термодинамики.
11. Третий закон термодинамики.
12. Определение изменения энтропии в некоторых процессах.
13. Применение энтропии для решения физико-химических задач.
14. Термодинамические функции. Общие условия равновесия систем.
15. Изотермы химических реакций. Изобара и изохора химических реакций.
16. Основной закон термохимии и два его следствия.
17. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа.

ГЛАВА 3. РАСТВОРЫ

3.1. Растворы идеальные и реальные

Химический анализ любого организма (животного и растительного происхождения) показывает, что в его состав входят неорганические вещества (вода, соли) и органические вещества (белки, углеводы, жиры и т.д.). Причем содержание воды в организмах достаточно высокое. Вода является растворителем разнообразнейших органических и неорганических веществ в организме. Кровь, лимфа, тканевые соки – все это водные растворы. Только в водных растворах могут протекать те разнообразные превращения и химические реакции, которые характерны для организмов.

Растворы – это гомогенные смеси, состоящие из нескольких компонентов, каждый из которых распределен по всему объему раствора в виде отдельных атомов, молекул, ионов или в виде групп из небольшого числа этих частиц. Состав растворов может непрерывно меняться в границах, определяемых взаимной растворимостью веществ, т.е. растворы не подчиняются закону постоянства состава. Таким образом, в этих определениях подчеркиваются два основных признака растворов: их гомогенность и переменный состав.

От химических соединений растворы отличают характер и величины энергии связи между частицами растворенного вещества и растворителя. Если химические соединения образуются за счет валентных связей атомов – энергия порядка 130–630 кДж/моль (30–150 ккал/моль), то растворы образованы за счет слабых межмолекулярных (Ван-дер-ваальсовых) сил – энергия порядка 2–40 кДж/моль (0,5–10 ккал/моль). Эти силы действуют как между молекулами одного и того же компонента, так и между молекулами разных компонентов. Существенное значение могут иметь и водородные связи. Однако возможны переходные случаи, когда по величинам энергии связи трудно отличить раствор от химического соединения.

Свойства растворов определяются, таким образом, характером взаимодействия компонентов. Это взаимодействие зависит не только от вида сил, действующих между частицами, но и от формы и размеров частиц.

Общим признаком растворов является то, что растворы образуются самопроизвольно при постоянных p и T и являются системами термодинамически устойчивыми ($\Delta G < 0$).

Растворы могут существовать в жидком, твердом и газообразном

состояниях.

Число компонентов в растворе не может быть меньше двух. Во многих случаях деление компонентов на растворитель и растворенное вещество условно. Компонент, содержащийся в большем количестве, называется *растворителем*, а в меньшем по сравнению с растворителем – *растворенным веществом*. Если один из компонентов жидкость, а другой – газ или твердое вещество, то растворителем считается жидкость.

Истинные растворы делятся на идеальные разбавленные растворы, идеальные концентрированные и неидеальные (реальные) растворы.

Для газа условием идеальности было отсутствие сил взаимодействия между молекулами. Для раствора условием идеальности должно быть однообразие силы взаимодействия между молекулами компонентов, образующих раствор.

К *идеальным разбавленным* растворам относятся растворы, в которых мольная доля растворителя близка к 1 ($N_1 \rightarrow 1$), а мольная доля растворенного вещества близка к 0 ($N_2 \rightarrow 0$). В таком растворе каждая молекула растворенного вещества окружена большим числом молекул растворителя и поэтому взаимодействует только с ними. Растворы с концентрацией меньше 1 моль на 1000 г растворителя относятся к разбавленным.

Идеальные концентрированные растворы образуют вещества, близкие по физическим и химическим свойствам: между молекулами компонентов не происходит каких-либо взаимодействий химического характера; силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами должны быть одинаковыми. Как правило, свойствами идеальных концентрированных растворов обладают растворы изотопов данного элемента, молекулярных изотопов, оптических изомеров, смеси гомологов, недалеко отстоящих друг от друга в гомологическом ряду. Образование подобных растворов не сопровождается тепловыми эффектами или изменением объема.

Реальными называются растворы, которые не подчиняются законам идеальных растворов. Обычно они составлены из компонентов с различными свойствами, строением молекул и силами взаимодействия между молекулами компонентов. Кроме того, накладываются и такие факторы, как распад ассоциированных комплексов, содержащихся в чистых компонентах, диссоциация молекул на ионы, или возникновение между компонентами неустойчивых образований, об-

ладающих переменным составом (сольватов, гидратов).

Эти все явления могут сопровождаться изменением объема системы и тепловым эффектом.

С уменьшением концентрации реального раствора его свойства приближаются к свойствам идеального раствора.

В зависимости от агрегатного состояния различают следующие типы растворов: (Г – газ, Ж – жидкость, Т – твердое вещество).

Г – Г (например, воздух).

Ж – Ж (раствор глицерина в воде).

Г – Ж (раствор кислорода в воде).

Т – Ж (раствор канифоли в спирте).

Г – Т (раствор водорода в палладии).

Т – Т (металлические и солевые сплавы).

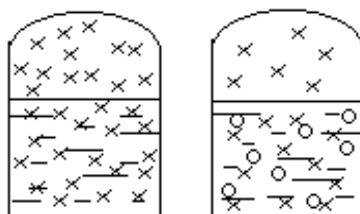
Рассмотрим свойства растворов, содержащих нелетучие растворенные вещества. Как правило, это сильно разбавленные растворы неэлектролитов, относящиеся к идеальным растворам.

Закономерности для этих растворов были введены в 80-х годах прошлого столетия Ф. Раулем, Я.Г. Вант-Гоффом и С. Аррениусом, которые установили зависимости между концентрацией раствора и такими его свойствами, как давление насыщенного пара, температура кипения и замерзания, осмотическое давление.

3.2. Давление насыщенного пара над разбавленными растворами

Давление насыщенного пара является важным свойством раствора, с которым связан и ряд других свойств.

Если к чистому растворителю с давлением насыщенного пара p_0 добавить постороннее нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором изменится. Рассмотрим упрощенную схему испарения растворителя (рис.3.1).



а

б

Рисунок 3.1 – Схема испарения растворителя:

а – из чистого растворителя; *б* – из раствора

При растворении какого-либо нелетучего вещества в данном растворе понижается концентрация молекул последнего в единице

объема жидкости и уменьшается число молекул, вылетающих в единицу времени из жидкой фазы в парообразную. При меньшей концентрации пара, т.е. при меньшем его давлении, установится равновесие.

Следовательно, давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества.

Для идеальных растворов давление насыщенного пара определяется законом Рауля, установленным им в 1886 г.

Парциальное давление насыщенного пара данного компонента над раствором при постоянной температуре равно произведению мольной доли этого компонента в смеси на давление насыщенного пара его в чистом виде.

$$p_i = x_i \cdot p_i^0. \quad (3.1)$$

В случае двухкомпонентной системы (растворитель – растворенное вещество) уравнение (3.1) приобретает вид

$$p_A = x_A \cdot p_A^0, \quad \text{или} \quad p_A = (1 - x_B) \cdot p_A^0, \quad \text{так как} \quad x_A + x_B = 1.$$

Индекс (А) относится к растворителю, индекс (В) – к растворенному веществу, p_A и p_A^0 – давление насыщенного пара растворителя над раствором и над чистым растворителем; x_A и x_B – мольная доля компонента А и компонента В.

Уравнение можно преобразовать следующим образом:

$$p_A = p_A^0 - p_A^0 x_B; \quad p_A^0 \cdot x_B = p_A^0 - p_A,$$

откуда

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = x_B, \quad (3.2)$$

где x_B – мольная доля вещества В, равная отношению $\frac{n_B}{n_A + n_B}$.

Разность $p_A^0 - p_A = \Delta p$ называется понижением давления насыщенного пара, а отношение $\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$ – относительным понижением давления насыщенного пара.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}. \quad (3.3)$$

Закон Рауля вполне справедлив для сильно разбавленных растворов неэлектролитов. Как правило, по мере повышения концентрации возникают отклонения от него, различающиеся как по величине, так и по знаку.

Уравнение Рауля может быть использовано для расчета молекулярных масс по понижению давления насыщенного пара.

Вместо уравнения $\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ для очень разбавленных растворов (когда $n_A \gg n_B$) можно записать:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A},$$

число молей каждого компонента равно

$$n_B = \frac{g_B}{M_B}; \quad n_A = \frac{g_A}{M_A},$$

где: g_A и g_B – навески растворителя и растворенного вещества, а M_A и M_B – их молекулярные массы.

Подставив эти выражения в вышеуказанное уравнение, получим;

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{g_B \cdot M_A}{M_B \cdot g_A}. \quad (3.4)$$

3.3. Отклонения от закона Рауля

У неидеальных растворов (реальных) растворов наблюдается отклонение от закона Рауля. Реальными называются растворы, образованные компонентами (А и В), у которых силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами (А–А, В–В, А–В) неодинаковы.

Реальные растворы не подчиняются законам идеальных растворов. Отклонения могут быть как положительными, так и отрицательными. Если давление пара над реальным раствором больше, чем над идеальным раствором того же состава, отклонение от закона Рауля называют положительным, а если меньше – отрицательным (рис. 3.2).

Знак и величина отклонения зависит от природы растворителя и растворенного вещества. Положительные отклонения возникают в том случае, когда энергия взаимодействия разноименных молекул (А–В) меньше, чем одноименных (А–А, В–В). В этом случае силы

взаимодействия между молекулами в растворе меньше и они легче переходят в пар. Отрицательные отклонения наблюдаются тогда, когда энергия взаимодействия разноименных молекул больше, чем энергия взаимодействия одноименных молекул.

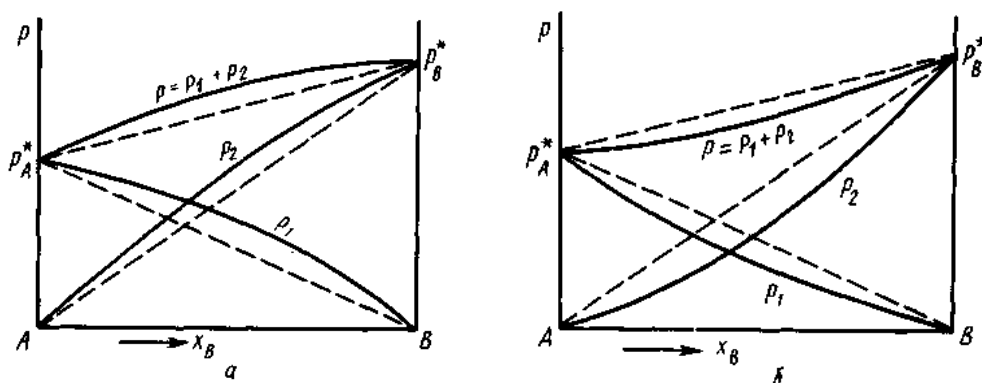


Рисунок 3.2 – Системы с отклонениями от закона Рауля:
 а – положительные ; б – отрицательные

3.4. Температура замерзания разбавленных растворов

Понижение давления насыщенного пара влечет за собой понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем.

Раствор в отличие от чистой жидкости не отвердевает целиком при постоянной температуре. Кристаллы растворителя начинают выделяться при некоторой температуре. Это приводит к повышению концентрации раствора. По мере понижения температуры количество кристаллов растет, пока весь раствор не затвердеет. Таким образом, замерзание раствора происходит в каком-то интервале температур. Поэтому температурой замерзания раствора считают ту температуру, при которой в процессе охлаждения начинают выделяться первые кристаллы чистого растворителя. Этой температуре также отвечает равенство давлений насыщенного пара над раствором и кристаллами растворителя.

Температурой замерзания жидкости будет та температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью и твердым растворителем будут равны. Таким образом, можно сделать вывод, что растворы должны замерзать при более низкой температуре, и это понижение тем больше, чем больше концентрация раствора. Эту закономерность нашел Рауль в 1882 г. опытным путем.

Обозначим понижение температуры замерзания через ΔT_3 , тогда

$$\Delta T_3 = T_3^0 - T_3, \quad (3.5)$$

где T_3^0 и T_3 – температуры замерзания растворителя и раствора.

следовательно:

$$\Delta T_3 = K C_m, \quad (3.6)$$

где C_m – концентрация, выраженная в моляльности (1 моль в 1000 г растворителя);

K – криоскопическая константа, характерная для данного растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества.

Физический смысл криоскопическая константа константы таков: она равна понижению температуры замерзания, которое наблюдалось бы в растворе при концентрации 1 моль вещества в 1000 г растворителя.

Однако следует помнить, что это справедливо только при условии сохранения свойств предельно разбавленного раствора до этой концентрации. Обычно при столь значительной концентрации, как 1 моль на 1000 г растворителя, законы предельно разбавленных растворов не соблюдаются. Поэтому полученные экспериментально величины ΔT_3 при концентрации, равной 1 моль/1000г, могут отличаться от K .

Величину K можно рассчитать по формуле:

$$K = \frac{R(T_3^0)^2}{1000l_{пл}} (\text{град} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{г}), \quad (3.7)$$

где R – газовая постоянная;

T_3^0 – температура замерзания растворителя;

$l_{пл}$ – удельная теплота плавления растворителя.

Из вышеприведенных уравнений можно вычислить молекулярную массу растворенного вещества по понижению точки замерзания ΔT_3 раствора этого вещества, содержащего m моль вещества в 1000 г растворителя.

Предположим, что в G граммах растворителя содержится m грамм растворенного вещества, с молекулярной массой M , и тогда моляльность этого раствора

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}. \quad (3.8)$$

Уравнение после подстановки значения C_m будет иметь вид:

$$\Delta T_3 = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{M \cdot G}, \text{ отсюда } M = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot G}. \quad (3.9)$$

Метод определения молекулярной массы по этой формуле называется *криоскопическим* (от греческого слова *криос* – холод).

Метод криоскопии представляет большой интерес для биологии, так как многие биологические жидкости содержат белковые вещества, претерпевающие необратимые явления при нагревании.

3.5. Температура кипения разбавленных растворов

Любая жидкость начинает кипеть при температуре, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. Так как давление насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества меньше, чем над чистым растворителем, то раствор надо нагревать до более высокой температуры, чтобы давление насыщенного пара над ним достигло внешнего давления.

Разность

$$\Delta T_K = T_K - T_K^0$$

называется повышением температуры кипения (T_K и T_K^0 температуры кипения растворителя и раствора соответственно). Эта величина зависит от концентрации растворенного вещества в растворе, и, следовательно,

$$\Delta T_K = E \cdot C_m, \quad (3.10)$$

где C_m – концентрация, выраженная в моляльности;

E – эбуллиоскопическая постоянная – константа, характерная для данного растворителя.

Формально, эбуллиоскопическая постоянная – это величина равная повышению температуры кипения раствора 1 моль вещества в 1000 г растворителя.

$$E = \frac{R(T_K^0)^2}{1000 l_{исп}}, \quad (3.11)$$

где T_K^0 – температура кипения растворителя;

$l_{исп}$ – удельная теплота испарения растворителя.

Заменяя в уравнении C_m на выражение $C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}$, получим:

$$\Delta T_K = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{M \cdot G}, \quad \text{отсюда} \quad M = \frac{E \cdot m \cdot 1000}{\Delta T_K \cdot G}. \quad (3.12)$$

Метод определения молекулярной массы, основанный на измерении повышения температуры кипения растворов, носит название *эбуллиоскопического метода*. Метод этот не нашел широкого применения, так как для разбавленных водных растворов ΔT_K обычно мала

и на ее величину влияют такие факторы, как изменение внешнего давления, перегрев раствора, испарение растворителя и т.д.

3.6. Осмотическое давление

Одним из важных свойств растворов является *осмос*. Если отделить раствор от растворителя мембраной, проницаемой лишь для частиц растворителя, то будет наблюдаться самопроизвольный переход растворителя в раствор.

Явление самопроизвольной диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор называется осмосом.

Сила, рассчитанная на единицу площади мембраны, заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую перегородку в раствор, называется *осмотическим давлением*. Осмотическое давление определяется с помощью прибора – осмометра.

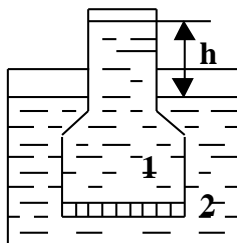


Рисунок 3.3 – Схема прибора для определения осмотического давления:
1 – раствор; 2 – растворитель

Вследствие осмоса уровень раствора (рис. 3.3) в сосуде **1** повышается, создавая дополнительное гидростатическое давление, которое препятствует осмосу. При некоторой высоте **h** столба жидкости в сосуде **1** дополнительное давление достигает такой величины, что осмос прекращается, т.е. гидростатическое давление уравновешивает силу диффузии растворителя в раствор.

Таким образом, определенное гидростатическое давление в сосуде с раствором будет численно равно осмотическому давлению и отличаться от него только знаком.

Можно взять два раствора с разной концентрацией растворенного вещества, разделить их полупроницаемой мембраной, также будет наблюдаться переход молекул растворителя из раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества в раствор с большей концентрацией, т.е. будет наблюдаться явление осмоса. Обычно осмотическое давление рассчитывается по отношению к чистому растворителю.

Растворы, имеющие одинаковые осмотические давления при

одинаковой температуре, называются изотоничными, большие – гипертоничными, меньшие – гипотоничными.

При изучении законов осмотического давления Вант-Гофф (1886) обнаружил некоторую аналогию с газовыми законами. Так, при постоянной температуре осмотическое давление прямопропорционально молярной концентрации растворенного вещества (аналогия с законом Бойля-Мариотта):

$$\frac{P_{осм_1}}{P_{осм_2}} = \frac{c_1}{c_2} \quad (3.13)$$

При постоянной молярной концентрации осмотическое давление прямопропорционально абсолютной температуре (аналогия с законом Гей-Люссака):

$$\frac{P_{осм_1}}{P_{осм_2}} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3.14)$$

Из двух этих законов вытекает, что при одинаковых молярных концентрациях и температурах растворы разных неэлектролитов создают одинаковое осмотическое давление, т.е. эквимолекулярные растворы изотоничны (аналогия с законом Авогадро).

Все рассмотренные закономерности для разбавленных растворов Вант-Гофф объединил в один закон (соответствующий газовому закону Менделеева-Клапейрона): осмотическое давление разбавленных растворов численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало при данной температуре объем, равный объему раствора:

$$P_{осм} = cRT = \frac{n}{V}RT = \frac{m \cdot RT}{V \cdot M} \quad (3.15)$$

Так как $c = \frac{n}{V}$, где V – объем раствора, n – число молей, или $n = \frac{m}{M}$.

Однако надо помнить, что сходство уравнения осмотического давления и уравнения газового закона имеет чисто формальный характер, так как природа возникновения газового и осмотического давления различна, поэтому проводить аналогию между осмотическим давлением и давлением газа не следует.

Для определения осмотического давления часто используют косвенные методы, измеряя физико-химические величины, зависящие от концентрации раствора, например, понижение температуры замерзания или понижение давления пара.

Принимая плотность разбавленного раствора равной 1, можно приравнять моляльную и молярную концентрации. Так как $P_{осм} = cRT$ и $\Delta T_3 = Km$, то из этих двух уравнений выводим, что:

$$P_{осм} = \frac{\Delta T_3}{K} RT . \quad (3.16)$$

Или для двух растворов при одинаковой температуре

$$\frac{P_{осм_1}}{P_{осм_2}} = \frac{\Delta T_{з_1}}{\Delta T_{з_2}} . \quad (3.17)$$

Зависимость осмотического давления от понижения давления пара растворителя над раствором выражается уравнением

$$P_{осм} = \frac{\Delta p}{p^0} \cdot \frac{RT}{M_0} , \quad (3.18)$$

где M_0 – молекулярная масса растворителя.

Как уже говорилось, уравнение Вант-Гоффа распространяется только на разбавленные растворы. При повышении концентрации наблюдаются значительные отклонения от этого закона. Поэтому для концентрированных растворов осмотическое давление вычисляется по формуле:

$$P_{осм} = \frac{RT}{V} \ln \frac{p}{p^0} , \quad (3.19)$$

где: V – объем раствора;

p и p^0 – давление насыщенного пара растворителя над раствором и чистым растворителем (соответственно).

Величина осмотического давления разбавленных растворов может быть использована для определения молекулярной массы, так же, как эбуллиоскопия, криоскопия, понижение давления пара, но только при отсутствии ассоциации или диссоциации растворенного вещества в растворе.

3.7. Биологическое значение осмотического давления

Осмоз имеет большое значение для растительных и животных организмов. Осмотические явления, наблюдаемые в организмах, обуславливаются теми же причинами, какие действуют в осмотических моделях, и подчиняются всем основным законам осмотического давления.

Наличие осмотических явлений в животных и растительных организмах обусловлено большим числом полупроницаемых перегородок.

Устойчивая величина осмотического давления в организме животных и растений лежит в основе важнейших физиологических функций процесса всасывания, выделения влаги, утоления жажды и других регулирующих явлений.

Внутри растительной клетки осмотическое давление создает напряженное состояние растительных тканей – явление *тургора*. Благодаря этому травянистые органы растений приобретают устойчивость и эластичность. Осмотическое давление растений достигает $5 \cdot 10^5$ – $20 \cdot 10^5$ н/м², а у некоторых растений пустынь и солончаков – до $170 \cdot 10^5$ н/м². Наибольшее давление отмечено в концевых отделах наземных частей растений (листьях и ростках) до $50 \cdot 10^5$ н/м².

Помещая животные или растительные клетки в дистиллированную воду, можно наблюдать перемещение воды внутрь клеток, что ведет к их набуханию, разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Подобное *разрушение клеток* называется *лизисом*, а для *эритроцитов* – *гемолизом*. В концентрированных растворах солей, наоборот, наблюдается *сжатие клеток (плазмолиз)*, обусловленное потерей воды.

Растения способны активно регулировать осмотическое давление, приспособлявая его к окружающим условиям. Это же относится и к животным организмам, например морским.

Вводить в организм можно только изотоничные растворы. Применяют и гипотоничные растворы в виде специальных лечебных препаратов (слабительные средства), гипертоничные повязки на гнойные раны для очищения их. Под действием осмотического давления жидкость из раны по марле направляется наружу, что способствует очищению раны.

Контрольные вопросы к разделу

1. Общие характеристики растворов. Растворы идеальные и реальные.
2. Давление насыщенного пара над разбавленными растворами.
3. Отклонения от закона Рауля.
4. Температура замерзания разбавленных растворов. Криоскопическая константа.
5. Температура кипения разбавленных растворов. Эбуллиоскопическая постоянная.
6. Осмотическое давление.
7. Биологическое значение осмоса.

ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

4.1. Основные понятия

Вещества, входящие в термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом, образуя, одну или несколько фаз. Систему, состоящую из нескольких фаз, называют гетерогенной, а равновесие, устанавливающееся в такой системе – *гетерогенным*, или *фазовым*.

Фазовое равновесие в гетерогенной системе характеризуется определенными условиями: равенством температур во всех фазах системы и равенством давлений и химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Фаза (Φ) – часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми химическими, физическими и термодинамическими свойствами во всех точках. Каждая система гомогенна, но не непрерывна, т.е. может состоять из отдельных кристаллов.

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и многофазные.

Система может состоять из одного или нескольких компонентов.

Компонентом называют индивидуальное химическое вещество, которое является составной частью системы, может быть выделено из нее и существовать самостоятельно.

Числом компонентов (K) называют наименьшее число индивидуальных химических веществ, необходимое для образования всех фаз термодинамической системы и математического выражения состава любой фазой. Из определений компонента и числа компонентов следует:

1. Каждый компонент может изменяться и существовать независимо от других компонентов.
2. Не все составные части системы учитываются при расчете числа компонентов. Например, в водном растворе поваренной соли имеется несколько видов частиц (H_2O , NaCl , H^+ , Cl^- , OH^- , Na^+), но два компонента (H_2O и NaCl).
3. Если вещества, образующие систему, не взаимодействуют друг с другом, то число компонентов равно R веществ в системе. При химических взаимодействиях K меньше R на число связей g . Ве-

личина g равна числу независимых уравнений реакций. Например, в системе $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ $g=1$, а $K=3-1=2$.

По числу компонентов различают *однокомпонентные*, *двухкомпонентные* и т.д. системы.

Состояние системы характеризуют числом степеней свободы (вариантностью).

Число степеней свободы (C) – это число термодинамических параметров, определяющих состояние системы, которое можно произвольно изменять (независимо один от другого) без изменения числа фаз в системе.

К таким параметрам относят внешние факторы (температуру, давление) и внутренние (концентрации компонентов). По числу степеней свободы системы подразделяют на *инвариантные* ($C=0$), *моновариантные* ($C=1$), *бивариантные* ($C=2$) и т.д. Например, при постоянном давлении насыщенный раствор соли имеет одну степень свободы. Каждой произвольно выбранной температуре соответствует строго определенная концентрация насыщенного раствора.

4.2. Правило фаз Гиббса

При изменении внешних параметров (p , T) равновесие в системе нарушается; при этом изменяются концентрации компонентов, исчезают старые и появляются новые фазы. Изменения в системе происходят до установления нового равновесия. Расчет числа степеней свободы в системе в зависимости от числа компонентов и от изменения внешних параметров производят с помощью правила фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (4.1)$$

В равновесной системе, на которую из внешних факторов оказывают влияние только температура и давление, число степеней свободы равно числу компонентов минус число фаз и плюс два.

Если из внешних параметров на систему оказывает влияние только температура, а давление постоянно (или наоборот), то правило фаз имеет вид:

$$C = K - \Phi + 1. \quad (4.2)$$

4.3. Уравнение Клайперона-Клазиуса

Практический интерес представляют однокомпонентные двухфазные системы, которые образуются при таких фазовых переходах, как плавление, испарение, возгонка (сублимация) (рис. 4.1).

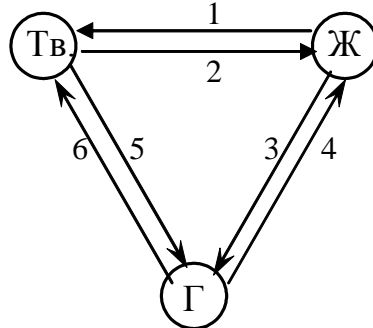


Рисунок 4.1 – Схема фазовых переходов:
 1 – затвердевание; 2 – плавление; 3 – испарение;
 4 – конденсация; 5 – сублимация; 6 – десублимация

Фазовые переходы характеризуются зависимостью температуры фазового превращения от внешнего давления или давления насыщенного пара от температуры системы. Уравнение, характеризующее такие зависимости, предложено Клайпероном (1834) и модифицировано Клазиусом (1836). Рассмотрим равновесие в системе $H_2O_{(ж)} \leftrightarrow H_2O_{(пар)}$. Изменение энергии Гиббса для воды в каждой фазе с изменением температуры и давления выражается уравнениями

$$dG_{H_2O}^{ж} = -S_{H_2O}^{ж} dT + V_{H_2O}^{ж} dp, \quad (4.3)$$

$$dG_{H_2O}^n = -S_{H_2O}^n dT + V_{H_2O}^n dp, \quad (4.4)$$

где $V_{H_2O}^{ж}$ и $V_{H_2O}^n$ – молярные объемы вещества в соответствующих фазах;

$S_{H_2O}^{ж}$ и $S_{H_2O}^n$ – молярные энтропии вещества в соответствующих фазах.

При равновесии $dG_{H_2O}^{ж} = dG_{H_2O}^n$. Следовательно,

$$-S_{H_2O}^{ж} dT + V_{H_2O}^{ж} dp = -S_{H_2O}^n dT + V_{H_2O}^n dp, \text{ или } (S_{H_2O}^n - S_{H_2O}^{ж}) dT = (V_{H_2O}^n - V_{H_2O}^{ж}) dp,$$

тогда

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_{H_2O}^n - S_{H_2O}^{ж})}{(V_{H_2O}^n - V_{H_2O}^{ж})} = \frac{\Delta S_{ф.н.}}{\Delta V_{ф.н.}}. \quad (4.5)$$

Изменение энтропии в ходе фазового перехода 1 моль вещества обозначают ΔS_{tr} и выражают через молярную теплоту фазового перехода ΔH_{tr} и температуру фазового превращения T_{tr} . Индекс tr – пер-

вые буквы английского слова *transformation*. При подстановке ΔS_{tr} в (4.5) получают уравнения Клайперона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{tr}}{T_{tr} \Delta V_{tr}}, \text{ или } \frac{dT}{dp} = \frac{T_{tr} \Delta V_{tr}}{\Delta S_{tr}}, \quad (4.6)$$

это уравнение приложимо ко всем фазовым переходам однокомпонентных двухфазных систем, находящихся в состоянии равновесия.

Для расчетов производной dp/dT по уравнению (4.6) необходимо знать молярные объемы веществ, а они часто неизвестны. В связи с этим Клазиус видоизменил уравнение (4.6) для процессов испарения, конденсации и возгонки. Он предположил, что пар подчиняется закону идеальных газов и что молярными объемами жидкостей и твердых веществ можно пренебречь, так как они малы по сравнению с молярным объемом пара. Тогда $\Delta V_{tr} \approx V_n$. Выразив объем пара с помощью уравнения Менделеева-Клайперона (2.7) и подставив значение в (4.6), Клазиус получил уравнение, называемое *уравнение Клайперона-Клазиуса*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} p, \text{ или } \frac{dT}{dp} = \frac{RT^2}{\Delta H p}. \quad (4.7)$$

В уравнении (4.7) символ *tr* опущен с целью упрощения, и оно приближенно описывает процессы фазовых превращений, в которых одной из фаз является пар. Величина ΔH является соответственно молярной теплотой испарения, возгонки или конденсации. По уравнениям (4.7) чаще всего находят величину ΔH или зависимость $\Delta H=f(T)$.

Дифференциальная форма уравнения Клайперона-Клазиуса (4.7) позволяет качественно определить, как изменяется температура фазового перехода с изменением внешнего давления и наоборот. Для проведения расчетов необходимо интегрирование уравнения.

В небольшом интервале температур можно считать, что ΔH_{tr} не зависит от температуры. Тогда, разделяя переменные в (4.7) и интегрируя в пределах параметров первого и второго состояний, получают

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta H_{tr}}{R} \int_{T_1}^{T_2} d \left(-\frac{1}{T} \right); \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{tr}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (4.8)$$

откуда

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{tr}(T_2 - T_1)}{2.3RT_2T_1}. \quad (4.9)$$

Для проведения точных расчетов необходим учет зависимости ΔH_{tr} от T по уравнениям Кирхгофа (2.65) и (2.66).

4.4. Однокомпонентные системы

Общий принцип построения диаграмм

В однокомпонентных системах отдельные фазы представляют собой одно и то же вещество в различных агрегатных состояниях. Максимальное число фаз, возможное в равновесной однокомпонентной системе, определяется правилом фаз и равно:

$$C = 1 - \phi + 2 = 3 - \phi. \quad (4.10)$$

В равновесной однокомпонентной системе могут сосуществовать максимально три фазы (тв, ж, г). Максимальным числом степеней свободы система обладает при $\phi = \min$, которое не может быть меньше единицы. Следовательно, $C_{\min} = 1 - 1 + 2 = 2$. Этими степенями свободы являются давление и температура.

Графическое изображение зависимостей p от T (или p от состава и T от состава) называют диаграммой состояния. Анализ диаграмм состояния позволяет определить число фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов, наличие вновь образующихся соединений и их состав. Диаграммы позволяют проводить анализ без выделения индивидуальных компонентов.

В основе анализа диаграмм состояния, предложенных Н.С. Курнаковым, лежат два общих положения: *принцип непрерывности* и *принцип соответствия*. Согласно первому принципу, при непрерывном изменении параметров свойства отдельных фаз также изменяются непрерывно. Свойства системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или природа фаз, после чего свойства системы изменяются скачкообразно.

Согласно *принципу соответствия*, на диаграмме состояния каждой фазе соответствует часть плоскости, которую называют полем фазы. Поле фазы изображает область существования фазы в определенном состоянии. Линии пересечения плоскостей характеризуют равновесное состояние.

На рис. 4.2 приведена диаграмма состояния воды в координатах $P \rightarrow T$. Здесь область Γ отвечает условиям равновесного существова-

ния газообразной фазы, область Ж – жидкой фазы, область Тв. – твердой фазы. Точки, отражающие состояние и условия существования системы, называются *фигуративными точками*.

Пограничные линии ОК, Оа, Оо принадлежат обоим соприкасающимся областям, и каждая точка на этих линиях может отвечать как совместному существованию обеих фаз, так и наличию только одной из фаз. По той же причине в точке О, где сходятся все три пограничные линии, возможно равновесное сосуществование одновременно всех трех фаз. Тройная точка равновесного сосуществования паров, жидкости и льда лежит при давлении $1,033 \cdot 10^5$ Па и при температуре $0,0076^\circ\text{C}$. Даже небольшое изменение одного из параметров нарушает равновесие и приводит к исчезновению одной или двух фаз.

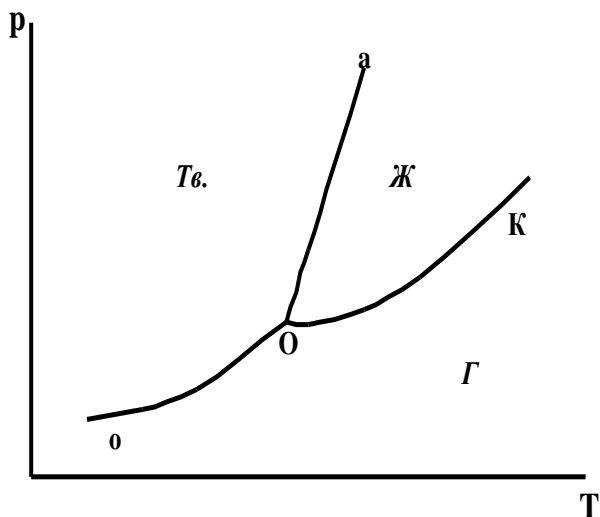


Рисунок 4.2 – Диаграмма состояния воды

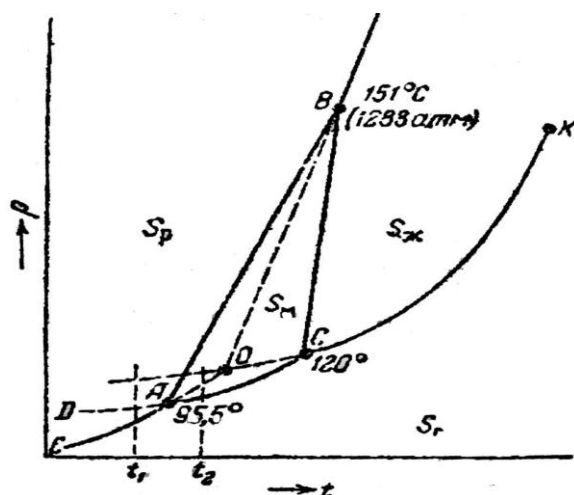


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния серы

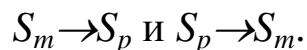
Кристаллическая сера может существовать в двух модификациях – ромбической и моноклинической. Поэтому сера образует четыре фазы – две кристаллические, жидкую и пар. Диаграмма состояния серы приведена на рис. 4.3.

Сплошные линии делят диаграмму на четыре области, отвечающие условиям равновесного состояния пара, жидкости и двух кристаллических модификаций. Сами линии отвечают условиям, при которых возможно равновесное существование двух соответствующих фаз. В точках А, В и С в термодинамическом равновесии находятся три фазы. Кроме того, существует еще одна тройная точка О, в которой могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинической серой.

Химические потенциалы этих трех фаз при температуре и дав-

лении, отвечающих точке О, одинаковы. Благодаря этому три термодинамически неравновесные фазы могут образовывать метастабильную систему, то есть систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости.

Как видно из рис. 4.3, при температуре t_1 и t_2 могут сосуществовать пары моноклинической и ромбической серы, причем возможен самопроизвольный переход



Такого типа взаимные превращения двух кристаллических модификаций, которые могут протекать самопроизвольно и в прямом, и в обратном направлении в зависимости от условий, называются энантиотропными превращениями.

Взаимные превращения кристаллических фаз, которые могут протекать самопроизвольно лишь в одном направлении, называются монотропными.

4.5. Двухкомпонентные системы

4.5.1. Правила фаз Гиббса для двухкомпонентных систем

Если система состоит из двух компонентов, а на состояние равновесия влияют такие внешние факторы, как температура и давление, то правило фаз Гиббса (4.1) выражают уравнением

$$C = (2 + 2) - \phi = 4 - \phi. \quad (4.11)$$

При $C_{\min} = 0$ число фаз $\phi = 4$. Следовательно, в двухкомпонентной системе число фаз, одновременно находящихся в равновесии, не может быть больше четырех (ж, п, T_1 , T_2). Максимальное число степеней свободы C_{\max} при $\phi_{\min} = 1$ равно 3 (давление, температура и концентрация x_1 одного из компонентов). При выражении концентрации в процентах или долях ($x_1 = 1 - x_2$) и при выбранных параметрах (p , T , $x_1 = 1 - x_2$) состояние двухкомпонентной системы можно изобразить с помощью трехмерной диаграммы. Часто состояние двухкомпонентных систем изучают при $p = \text{const}$ или $T = \text{const}$. В этом случае уравнение (4.11) приобретает вид

$$C = (2 + 1) - \phi = 3 - \phi, \quad (4.12)$$

а диаграмма, построенная в координатах температура – состав или давление – состав, будет плоскостной.

4.5.2. Неограниченно растворимые жидкости, подчиняющиеся закону Рауля. Диаграмма давление-состав. Фазовая диаграмма кипения

Как уже было сказано выше, идеальные растворы образуются из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению и химическому составу (бензол – толуол, дибромэтилен – дибромпропилен и др.).

Парциальное давление насыщенного пара любого компонента идеального раствора и общее давление пара над раствором в соответствии с законом Рауля (3.1) линейно зависят от состава раствора (рис. 4.4). Линии парциальных давлений компонентов выходят из начала координат и оканчиваются в точках p_A^* и p_B^* , отвечающих давлению пара соответствующего компонента в индивидуальном состоянии.

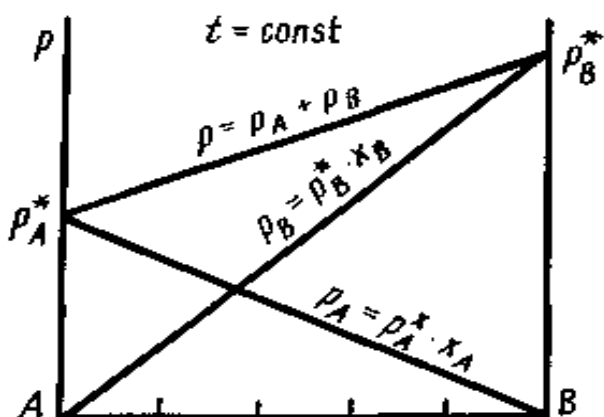


Рисунок 4.4 – Зависимость общего и парциального давления пара идеального двухкомпонентного раствора от состава

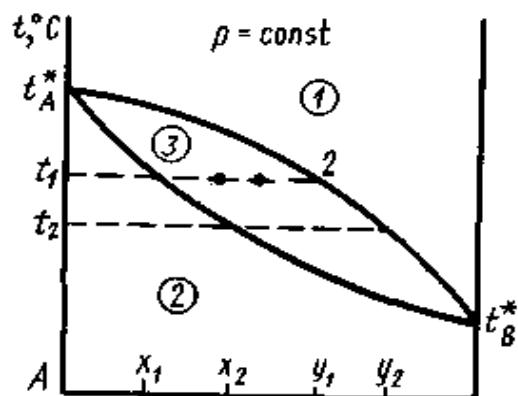


Рисунок 4.5 – Диаграмма кипения идеальной двухкомпонентной системы

Например, согласно закону Рауля, $p_A = p_A^* x_A$; при $p_A^* = 1$ (чистый компонент А) $p_A = p_A^*$; при $x_A = 0$ (чистый компонент В) $p_A = 0$. Зависимость общего давления над раствором от состава, согласно закону Дальтона, выражается уравнением $p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$; при $x_A = 1$, $x_B = 0$, а $p = p_A^*$; при $x_A = 0$, $x_B = 1$, а $p = p_B^*$. Для решения практических задач чаще всего используют диаграммы кипения (рис. 4.5). Для идеальных растворов их можно построить, не определяя экспериментально состав пара, если известны температуры кипения чистых компонентов и зависимости температуры кипения растворов от их концентрации. Формулы для расчета молярных долей компонентов в паре можно получить, объединив закон Рауля (3.1) и закон Дальтона (2.11):

$$y_i = \frac{p_i^*}{p} x_i \quad (4.13)$$

где y_i – молярная доля i -го компонента в паре;

p_i^* – парциальное давление i -го компонента над раствором;

p – общее давление над раствором;

x_i – молярная доля i -го компонента в растворе.

По известным значениям x_A и x_B и температурам кипения жидкостей строят нижнюю линию $t_A^* t_B^*$ (рис. 4.5), а по рассчитанным значениям y_A и y_B , пользуясь термическим условием фазового равновесия (п. 4.1), находят точки для верхней кривой $t_A^* t_B^*$. На диаграмме кипения (рис. 4.5) верхняя линия $t_A^* t_B^*$ выражает зависимость температуры конденсации пара от его состава. Нижняя линия $t_A^* t_B^*$ выражает зависимость температуры кипения раствора от его состава. Диаграмма двумя линиями разделена на три поля. Поле 1 – область существования пара; поле 2 – область существования жидкости, системы однофазны, имеют по две степени свободы, т.е. произвольно можно задавать температуру и состав без нарушения равновесия; поле 3 характеризует двухфазное состояние системы (пар и жидкость) с одной степенью свободы, т.е. произвольно можно задавать только один параметр. Каждой температуре кипения соответствуют определенные составы жидкой и паровой фаз. Любая фигуративная точка в поле 3 отражает валовой (общий) состав системы. Принцип построения диаграммы кипения указывает на то, что при определенной заданной температуре концентрации компонентов в жидкой и паровой фазах неодинаковы.

4.5.3. Неограниченно растворимые жидкости, не подчиняющиеся закону Рауля

Большинство растворов проявляют отклонения от закона Рауля, которые могут быть положительными и отрицательными (п. 3.3). Образование растворов с положительными отклонениями сопровождается поглощением теплоты, что облегчает испарение. Поэтому давление пара над системой оказывается большим, чем вычисленное по закону Рауля. Положительные отклонения характерны для большинства гомогенных растворов («ацетон – бензол», «ацетон – вода», «бензол – тетрагидрид углерода» и др.) значительно реже встречаются отрицательные отклонения от закона Рауля (например, «эфир – хлороформ»). Образование растворов с отрицательными от-

клонениями сопровождается выделением теплоты, поэтому процесс испарения затрудняется, и давление насыщенного пара становится меньше рассчитанного по закону Рауля.

На рис. 4.6 и 4.7 представлены диаграммы в координатах давление – состав и температура – состав. Пунктирные линии на рис. 4.6 показывают подчинение закону Рауля.

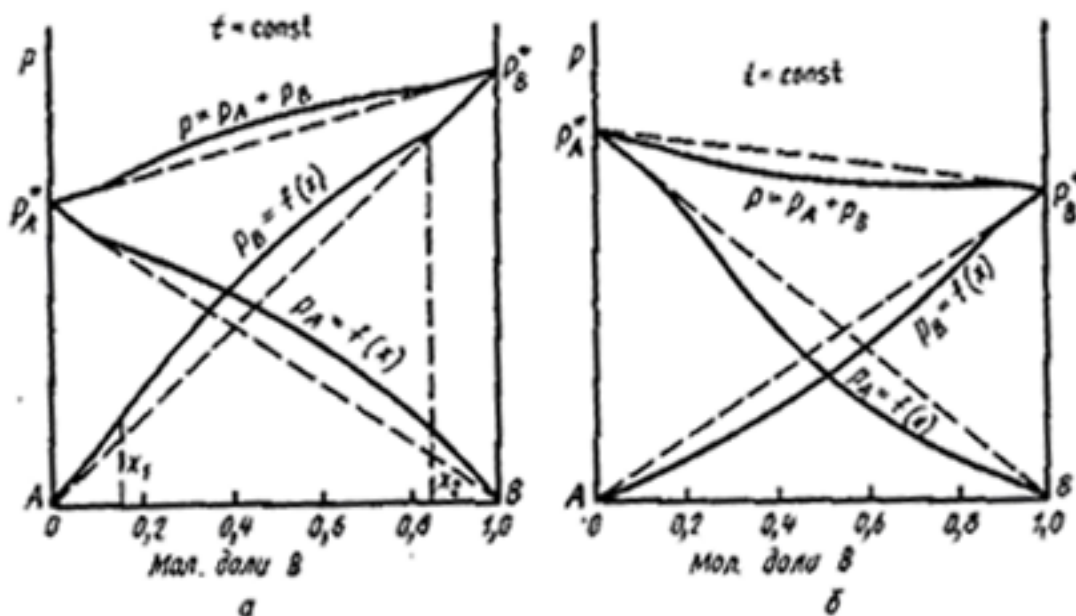


Рисунок 4.6 – Зависимость давления насыщенного пара от состава системы. Отклонения от закона Рауля: *a* – положительные; *б* – отрицательные

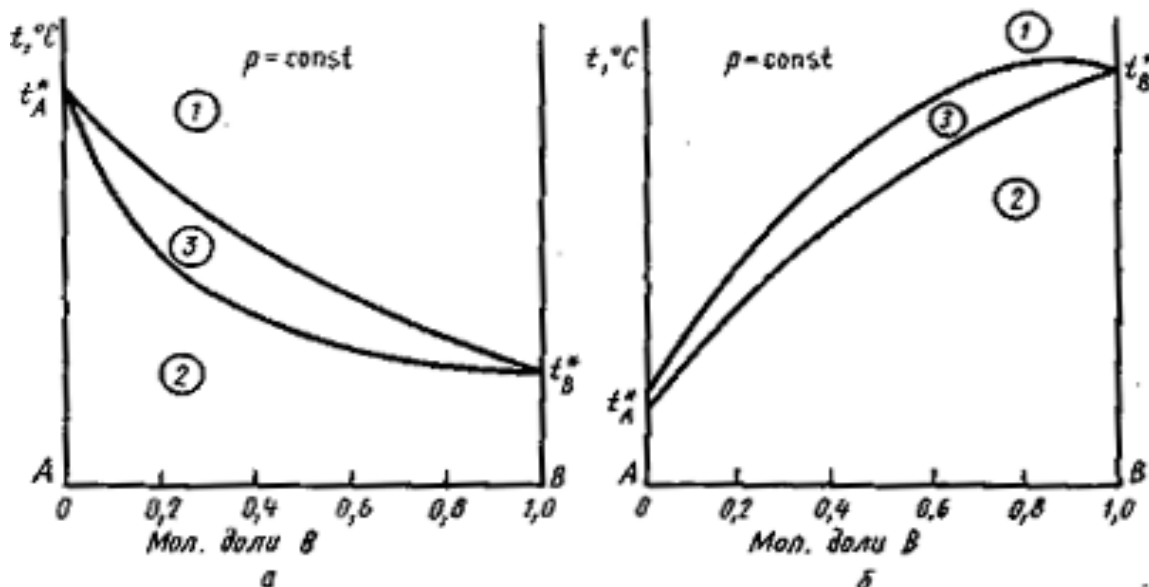


Рисунок 4.7 – диаграмма состояния двухкомпонентной системы с отклонениями от закона Рауля: *a* – положительными; *б* – отрицательными

Физический смысл полей, линий, точек, а также чтение диаграмм аналогичны ранее рассмотренному типу. Следует отметить,

что диаграммы этого вида строятся только по экспериментальным данным.

4.6. Первый закон Коновалова

Изучая соотношения между равновесными составами жидкости и пара, русский ученый М.И. Коновалов (1881) сформулировал два закона. Из первого непосредственно следует вывод о неодинаковом содержании данного компонента в паре и равновесном с ним растворе. **Первый закон Коновалова: в паре содержится больше того компонента, добавление которого в исходный раствор понижает его температуру кипения или повышает общее давление насыщенного пара над раствором.**

Этот закон справедлив для всех типов неограниченно растворимых жидкостей. Математически неравенство составов равновесных фаз можно обосновать следующим образом. Если $p_A^* \neq p_B^*$, что чаще всего наблюдается, то $p_A^* \neq p$ и $p_B^* \neq p$ (см. рис. 4.4). Из равенств $p_A^* x_A = y_A p$ и $p_B^* x_B = y_B p$ следует $x_A \neq y_A$ и $x_B \neq y_B$. На диаграмме кипения (рис. 4.5) температуре t_1 соответствует состав паровой фазы (точка 2) и жидкой фазы (точка 1). Вполне очевидно, что при данной температуре пар обогащен более летучим компонентом В.

На различии в равновесных составах жидкой и паровой фаз основано разделение неограниченно растворимых жидкостей перегонкой.

4.7. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова

Для некоторых систем отклонения от закона Рауля могут быть так велики, что на кривой зависимости общего давления от состава системы появляются точки, в которых давление пара больше, чем давление паров чистого более летучего компонента (при положительных отклонениях), или меньше, чем давление пара чистого менее летучего компонента (при отрицательных отклонениях). В результате на кривой общего давления появляются максимум или минимум (рис. 4.8 и 4.9). Поля, линии, точки на диаграммах имеют тот же смысл, что и на диаграммах для идеальных систем. Отличие заключается в том, что на диаграммах кипения для систем данного типа имеются азеотропные точки (точка С на рис. 4.9). К системам с азеотропами применим второй закон Коновалова: **максимум на кривой общего давления соответствует минимуму на кривой температур кипения и отвечает такому равновесию раствора и его насыщен-**

ного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.

Раствор, характеризующийся экстремальными точками на диаграммах, получил название *азеотропного* или *нераздельно кипящего*.

Он имеет экстремальную температуру кипения: наименьшую – при положительных отклонениях, наибольшую – при отрицательных отклонениях от закона Рауля. Азеотропный раствор кипит при постоянной температуре (при условии постоянства внешнего давления) без изменения своего состава. Однако при изменении внешнего давления меняется не только его температура кипения, но и состав. Это указывает на то, что азеотропная смесь не является химическим соединением. Чаще всего встречаются системы с минимальной температурой кипения азеотропных смесей. К ним относятся вода – этиловый спирт; метиловый спирт – ацетон; бензол – уксусная кислота и др.

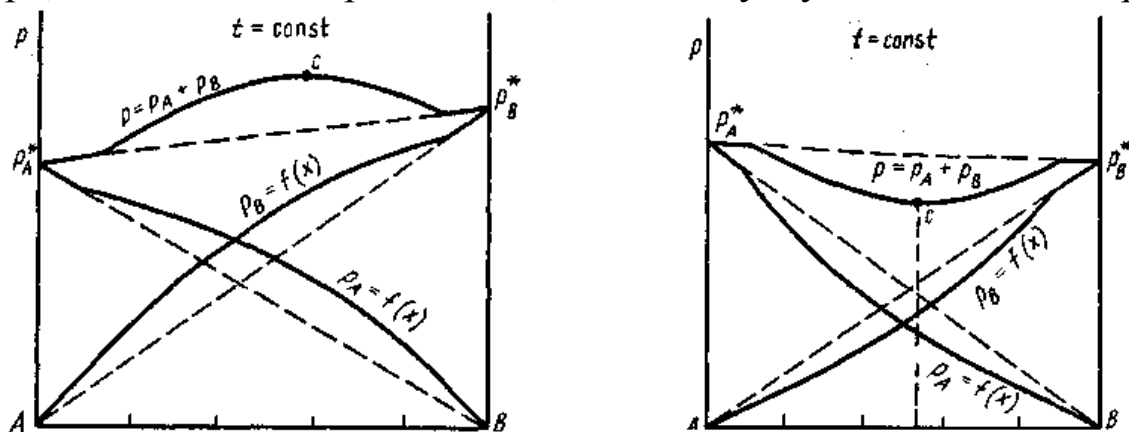


Рисунок 4.8 – Зависимость давления насыщенного пара от состава раствора: а – для систем с максимумом давления; б – для систем с минимумом давления

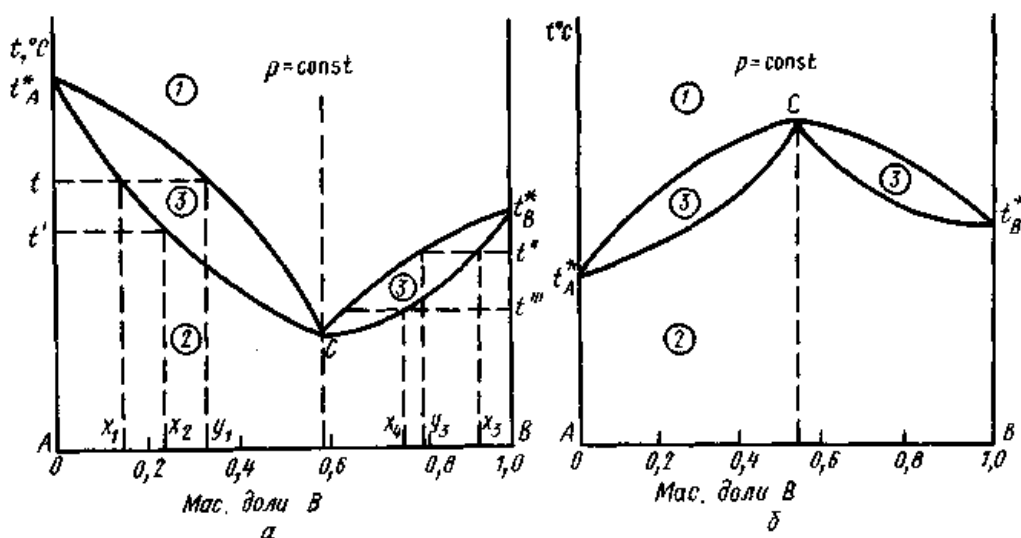


Рисунок 4.9 – Зависимость температуры кипения от состава раствора: а – для систем с максимумом на кривой давления пара; б – для систем с минимумом на кривой давления пара

Азеотропы с максимумом температуры кипения встречаются

реже. К их числу относятся водные растворы кислот (соляной, серной, муравьиной); смесь хлороформ – ацетон и др. К системам с азеотропами применим также первый закон Коновалова (рис. 4.9). Раствор состава x_1 , при кипении (температура t) дает пар состава y_1 , более богатый компонентом В, при добавлении которого к исходной жидкости ее состав меняется до x_2 , а температура кипения понижается до t' . Раствор состава x_3 при кипении (при температуре t'') дает пар, более богатый компонентом А. Его добавление к исходной жидкости изменяет ее состав до x_4 и снижает температуру кипения до t''' .

4.8. Разделение неограниченно растворимых жидкостей

4.8.1 Простая перегонка

Этот процесс заключается в непрерывном нагревании жидкости с отводом образующегося пара. В перегонном аппарате в равновесии с жидкостью находится только часть образовавшегося пара.

Рассмотрим простую перегонку смеси жидкостей, не образующей азеотропного раствора. Исходную смесь состава x_1 (рис. 4.10, а) нагревают до температуры кипения (точка 1). Образующийся пар состава y_1 (точка 2) конденсируют и удаляют из системы. Пар по сравнению с исходной жидкостью обогащен легколетучим компонентом В. Оставшаяся жидкость обогащена компонентом А (состав x_2), поэтому ее температура кипения возрастает (точка 1'). При кипении жидкости состава x_2 образуется пар состава y_2 (точка 2'), который конденсируют и собирают в ту же емкость. Проводя процесс непрерывного кипения жидкости и удаления конденсата, можно получить почти чистый труднолетучий компонент А. На диаграмме этот процесс отвечает смещению точки 1 вверх до t_A^* . В конденсате содержатся оба компонента. Таким образом, простой перегонкой получить чистый компонент В не удастся. Рассмотрим процесс конденсации пара (рис. 4.10, б). Пар состава y_1 начинает конденсироваться при температуре t (точка 2). Образующаяся жидкость состава x_1 (точка 1) обогащена компонентом А. Оставшаяся паровая фаза обогащается более летучим компонентом В. Допустим, что состав ее стал y_2 (точка 2'). Тогда новая порция образовавшейся при конденсации жидкости состава x_2 (точка 1') по сравнению с паром, из которого она образовалась, также обогащается компонентом А. Таким образом, пар при постепенном охлаждении непрерывно обогащается легколетучим компонентом В, и в итоге получается небольшое количество чистого

компонента. Процесс охлаждения пара на диаграмме соответствует перемещению точки 2 по линии пара вниз до t_B^* . Состав конденсата близок к первоначальному составу пара, т.е. содержит оба компонента.

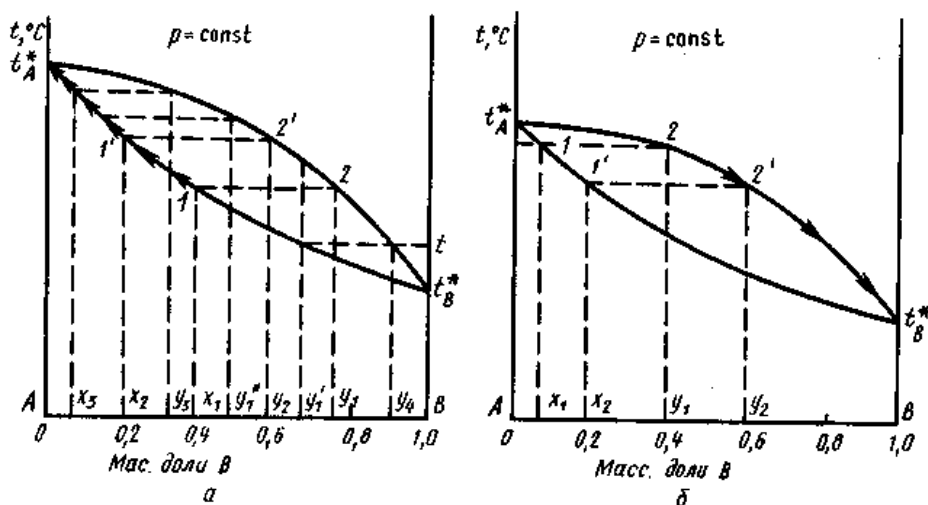


Рисунок 4.10 – Изменение составов равновесных паровой и жидкой фаз при простой перегонке: а – в процессе испарения; б – в процессе конденсации

Простую перегонку применяют, если не требуется полное разделение смеси на чистые компоненты. Она возможна в том случае, когда температуры кипения компонентов сильно различаются.

4.8.2. Фракционная перегонка

Фракционная перегонка – процесс, состоящий из нескольких стадий: 1) нагревания исходной жидкости до кипения и получения некоторого количества пара определенного состава; 2) конденсации полученного пара; 3) испарения конденсата для получения пара нового состава, более богатого легколетучим компонентом.

Например, жидкость состава x_1 (рис. 4.10, а) дает пар состава y_1 , более богатый компонентом В, а состав жидкости изменяется до x_2 и из нее получается уже пар состава y_2 . Полученный пар конденсируют (первая фракция). Состав конденсата (обозначим его через y_1'') находится между y_1 и y_2 . Затем из жидкости состава x_2-x_3 собирают вторую фракцию конденсата состава y_1'' и т.д. При этом состав жидкости изменяется до чистого компонента А. Каждую фракцию конденсата подвергают новой перегонке и получают набор новых фракций, более богатых компонентом В. Сходные по составу фракции объединяют и подвергают дальнейшему фракционированию до тех пор, пока конденсат не будет содержать чистый компонент В.

4.8.3. Ректификация

На практике разделение смесей проводят непрерывной фракционной перегонкой, называемой *ректификацией*. Она осуществляется в ректификационных колоннах непрерывного или периодического действия. Широкое применение находят тарельчатые колонны, где осуществляется непрерывный контакт движущегося вверх пара с жидкостью (флегмой), находящейся на тарелках. Ректификационная колонна (рис. 4.11) имеет ряд горизонтальных полок 8 той или иной конструкции, называемых тарелками.

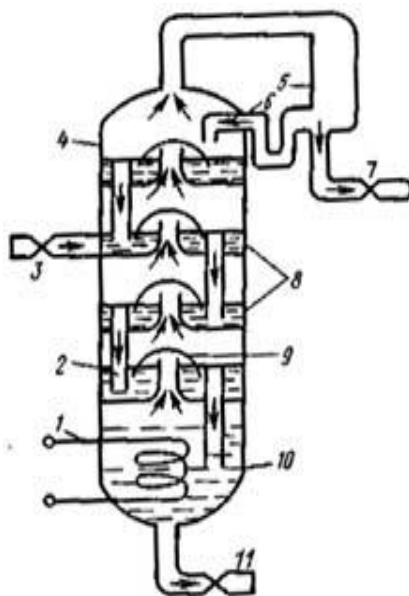


Рисунок 4.11 – Ректификационная колонна:

- 1 – нагреватель; 2 – трубы для стекания жидкости; 3 – кран питания колонны;
4 – колонна; 5 – конденсатор; 6 – подача флегмы; 7 – спуск конденсата; 8 – тарелки;
9 – колпачки для пара; 10 – куб; 11 – спускной кран

Число их зависит от свойств разделяемых компонентов. В работающей установке на каждой тарелке находится кипящая жидкость определенного состава. Уровень жидкости определяется высотой выступа сливной трубы 2. Раствор, подлежащий перегонке, предварительно нагревают до кипения и подают через кран 3 на одну из верхних тарелок. При этом уровень жидкости на данной тарелке превышает высоту сливной трубы и жидкость течет по трубке 2 на следующую тарелку, где температура выше (так как нагреватель находится внизу, в кубовой части). Оказавшись на нижележащей тарелке в неравновесных условиях, жидкость частично испаряется, в пар уходит в большей мере легколетучий компонент, а жидкость обогащается менее летучим компонентом и перетекает на следующую нижележащую тарелку (и т.д. до кубовой части). Одновременно на каждой

тарелке происходят процессы частичной конденсации пара. Он поднимается вверх, проходит через жидкость на вышерасположенной тарелке под колпаком 9, края которого погружены в жидкость. Здесь температура ниже и пар частично конденсируется, обогащаясь при этом более летучим компонентом.

Следует отметить, что соприкосновение жидкости и пара, а следовательно, и взаимное изменение их составов происходит только на тарелках.

Поднимающийся пар конденсируется в конденсаторе 5, причем часть конденсата, называемая флегмой, подается через трубу 6 на верхнюю тарелку колонны для обеспечения нормального режима работы, а остальная часть конденсата через трубу 7 поступает в сборник.

В конечном итоге при разделении неазеотропных смесей более летучий компонент в виде конденсата отбирается из верхней части колонны, а в кубовой части собирается менее летучий компонент.

4.8.4 Методы разделения азеотропных смесей

Азеотропные смеси разделить на оба чистые компонента при постоянном давлении не удастся. Они характеризуются равенством составов жидкой и паровой фаз, находящихся в равновесии (см. п. 4.7). В итоге можно получить в чистом виде один компонент и азеотропную смесь. В чистом виде выделяется тот компонент, содержание которого в разделяемой смеси больше, чем в азеотропной смеси. Например, любой жидкий раствор состава от 0 до x (рис. 4.12) содержит по сравнению с азеотропным больше компонента А, поэтому при ректификации компонент А будет выделяться в чистом виде.

Рассмотрим ректификацию жидкости состава x . При ее кипении образуется пар состава y , который содержит больше компонента А. При непрерывном кипении жидкость обогащается компонентом В и ее состав меняется по линии жидкости вверх до точки С. В итоге в кубовой части колонны будет находиться азеотропная смесь ($t_{az} > t_A^*$). Состав пара меняется по линии пара вниз до чистого компонента А, т.е. конденсат будет представлять собой чистый компонент А.

Жидкость состава от 0,4 молярной доли до 1,0 можно разделить на чистый компонент В, который будет находиться в конденсате, и азеотропную смесь, собирающуюся в кубовой части колонны.

Для систем с положительными отклонениями от закона Рауля результат разделения будет тот же, однако азеотропная смесь как

легкокипящая ($t_{az} < t_B^* < t_A^*$) составит паровую фазу, а каждый из компонентов – жидкую.

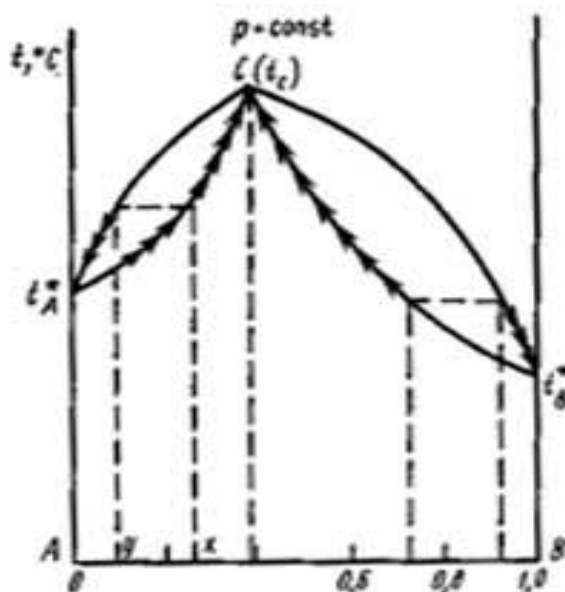


Рисунок 4.12 – Ректификация системы с минимумом на кривой давления пара

Химическое связывание одного из компонентов азеотропной смеси

Рассмотрим этот процесс на примере получения абсолютного этилового спирта. При ректификации спиртовых растворов в кубовой части колонны собирается азеотропная смесь, содержащая 96% спирта и 4% воды. Для получения абсолютного спирта азеотропную смесь обрабатывают водоотнимающим реагентом (металлическим натрием или хлоридом кальция).

Разделение азеотропной смеси путем добавления третьего компонента

Абсолютный спирт можно получить перегонкой азеотропной смеси с добавкой бензола. Образующаяся двухфазная система кипит при другой температуре ($64,9\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$). После отгонки бензольного слоя остаток представляет собой абсолютный спирт.

Последовательная ректификация на двух колоннах с различным давлением

Для разделения азеотропной смеси необходимо иметь две ректификационные колонны, работающие при разных давлениях p_1 и p_2 . На рис. 4.13 показана зависимость состава азеотропной смеси от давления.

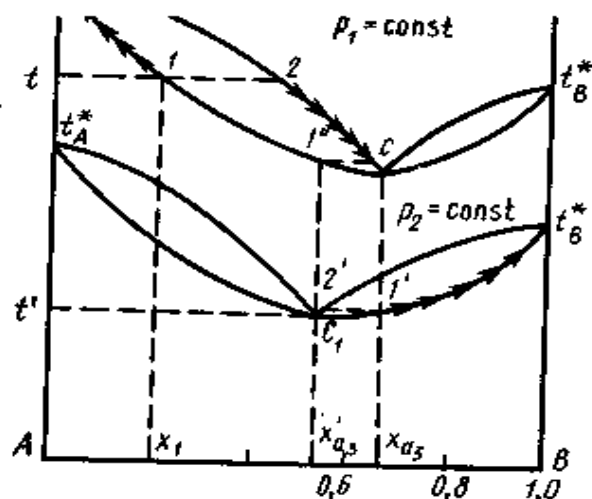


Рисунок 4.13 – Зависимость состава азеотропного раствора от внешнего давления

Допустим, что разделяемая смесь состава x_1 подается на колонну с давлением p_1 . Смесь кипит при температуре t (точка 1), образующийся пар (точка 2) обогащается компонентом В, а жидкость постепенно обогащается компонентом А. В итоге смесь разделяется на чистый компонент А и азеотропную смесь, состав которой определяется точкой C ($x_{азВ}=0,7$). Полученная азеотропная смесь в колонне с давлением p_2 кипит при температуре t' и уже не является азеотропной. Образующийся из нее пар обогащается компонентом А (точка 2'), а оставшаяся жидкость при дальнейшем кипении изменяет свой состав до чистого компонента В. Таким образом, при разделении азеотропной смеси состава $x_{азВ} = 0,7$ на второй колонне при p_2 получается чистый компонент В и азеотропная смесь нового состава (точка C_1 , $x_{аз} = 0,5$). Полученная азеотропная смесь подается на первую колонну (точка 1'') и при p_1 уже не будет азеотропной. Из нее в результате ректификации выделяется избыток компонента А и азеотропная смесь первого состава (точка C). Она подается снова на вторую колонну и т.д. Так поступают несколько раз до достижения желаемой степени разделения.

4.9. Ограниченно растворимые жидкости.

Влияние температуры на растворимость

Ограниченно растворимыми называют жидкости, которые в пределах определенных концентраций и температур образуют одну гомогенную фазу; в другой области концентраций и температур система становится гетерогенной.

По характеру зависимости взаимной растворимости от температуры жидкости делят на четыре типа: 1) с верхней критической температурой растворения; 2) с нижней критической температурой растворения; 3) с верхней и нижней критическими температурами растворения; 4) без критических температур растворения.

Изучение взаимной растворимости проводят с помощью диаграмм состояния в координатах температура – состав при $p = \text{const}$. Диаграммы позволяют определить составы жидких форм, не расслаивающихся со временем.

4.9.1. Ограниченно растворимые жидкости с верхней критической температурой растворения

В качестве примера таких двухкомпонентных систем являются системы фенол – вода и анилин – вода.

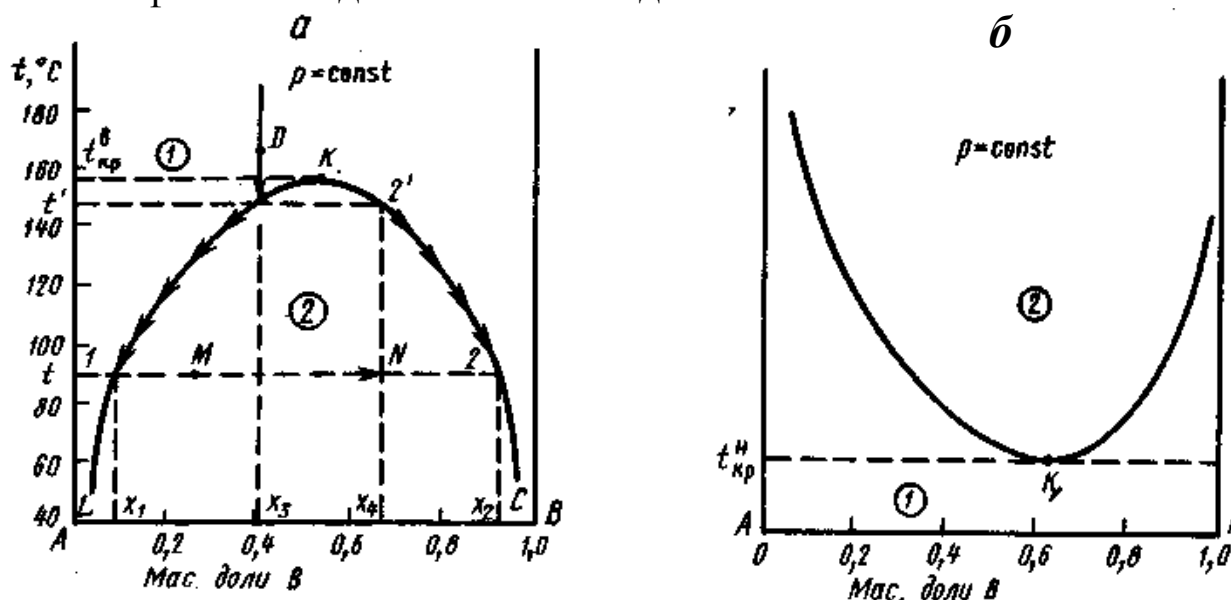


Рисунок 4.14 – Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей с критической температурой растворения: а – верхней; б – нижней

Прибавляя анилин (компонент В) к воде (компонент А) небольшими порциями при температуре t и тщательно встряхивая, можно наблюдать, что до определенного состава x_1 (рис. 4.14, а) система остается прозрачной – образуется однородный ненасыщенный раствор анилина в воде. При достижении насыщения воды анилином (состав x_1) дальнейшее добавление анилина вызывает помутнение системы, а при отстаивании – появление нового слоя – насыщенного раствора воды в анилине (состава x_2). Система становится гетерогенной, жидкости больше не растворяются друг в друге. Вначале количество вновь образовавшегося слоя незначительно, но по мере добавления новых порций анилина оно растет, одновременно уменьшается коли-

чество водного слоя. Концентрация слоев при этом остается постоянной. Это приводит к тому, что слой, представляющий собой насыщенный раствор анилина в воде, исчезает. Остается раствор воды в анилине. С этого момента снова наблюдается неограниченная взаимная растворимость жидкостей (область составов от x_2 до 1,0).

Таким образом, в интервале составов от x_1 до x_2 при температуре t в системе сосуществуют два насыщенных раствора постоянного состава. С увеличением температуры взаимная растворимость компонентов растет и область гетерогенного состояния уменьшается (при температуре t она определяется составами от x_3 до x_4). Температуру, чуть выше которой наступает неограниченная взаимная растворимость компонентов, называют *верхней критической температурой растворения* $t_{\text{кр}}^B$ (точка K). Температуру, соответствующую появлению (или исчезновению) второй фазы, называют температурой гетерогенизации (или гомогенизации) раствора данного состава. Таким образом, кривая LKC показывает зависимость температуры гомогенизации (или гетерогенизации) растворов от их состава. Ветвь LK характеризует зависимость растворимости анилина в воде, а KC – воды в анилине от температуры. Любая точка на кривой LKC отражает составы насыщенных растворов. Выше кривой – поле 1 гомогенного состояния системы; слева – ненасыщенный раствор анилина в воде, справа – воды в анилине. Система в этом состоянии имеет две степени свободы ($C=2-1+1=2$), т.е. произвольно можно задавать температуру и состав. Область под кривой LKC отвечает двухфазному моновариантному состоянию системы ($C=2-2+1=1$), т.е. равновесное состояние из двух насыщенных растворов определенных составов возможно при строго заданной температуре. Например, фигуративная точка M отражает валовой (общий) состав системы. В этом случае система в равновесном состоянии двухфазна; составы фаз находят на пересечении изотермы, проведенной через точку M до пересечения с кривыми растворимости. Точка 1 характеризует состав насыщенного раствора анилина в воде или водный слой ($x_g = 0,1$), точка 2 – воды в анилине, или анилиновый слой ($x_g = 0,95$).

При изотермическом изменении валового состава системы, что соответствует перемещению фигуративной точки M в N , в системе увеличивается масса анилинового слоя и уменьшается масса водного слоя. Составы насыщенных растворов не меняются.

Рассмотрим пример охлаждения ненасыщенного раствора анилина в воде состава x_3 , заданного точкой D . При охлаждении раствора

до температуры t' образуется анилиновый раствор состава x_4 (точка 2'), который обогащен анилином по сравнению с водным слоем. Следовательно, водный слой при дальнейшем охлаждении обогащается водой и его состав изменяется по кривой LK , а состав анилинового слоя – по кривой $KС$ вниз (по направлению стрелок).

4.9.2. Ограниченно растворимые жидкости с нижней критической температурой растворения

У жидкостей данного типа (триэтиламин – вода, диэтиламин – вода) взаимная растворимость компонентов А и В растет с уменьшением температуры и чуть ниже критической температуры растворения $t_{кр}''$ наступает неограниченная растворимость (рис. 4.14, б). Смысл полей, линий, точек и примеры чтения диаграммы аналогичны первому типу диаграмм.

4.9.3. Ограниченно растворимые жидкости с верхней и нижней критическими температурами растворения

У жидкостей этого типа (никотин – вода, глицерин – гваякол) наименьшая взаимная растворимость при температуре t (рис. 4.15, а), затем растворимость растет и при увеличении, и при уменьшении температуры. Для них характерны две критические температуры растворения. Выше $t_{кр}^s$ и ниже $t_{кр}''$ наступает неограниченная растворимость компонентов друг в друге. Смысл обозначений и способы чтения диаграммы аналогичны таковым для первого типа диаграмм.

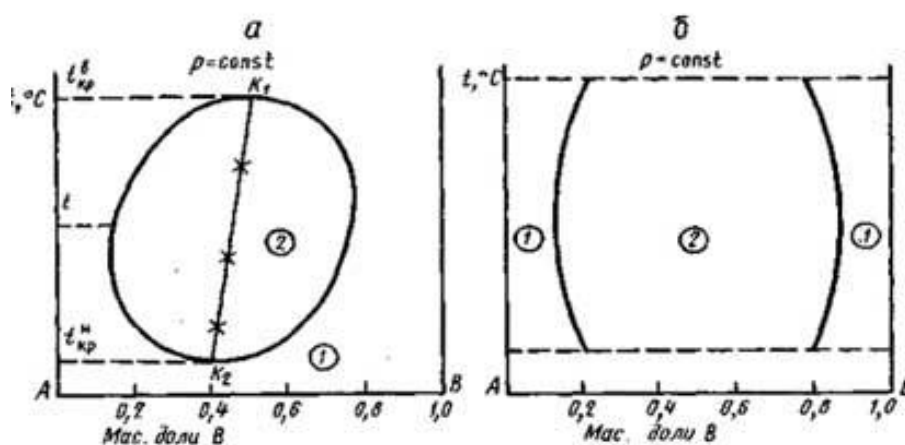


Рисунок 4.15 – Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей:
 а – с верхней и нижней критической температурой растворения;
 б – без критических температур растворения

4.9.4. Ограниченно растворимые жидкости без критических температур растворения

Примером жидкостей данного типа может быть смесь этилового эфира с водой. При температуре $-3,8^{\circ}\text{C}$ насыщенный раствор эфира в воде замерзает и ниже этой температуры существует раствор, содержащий 1 масс. долю, % воды в эфире. При температуре 20°C эфирный слой содержит 2 масс. доли, % воды. Выше этой температуры эфир испаряется и может существовать только водный раствор эфира.

Таким образом, критические температуры смешения достичь не удастся и кривая остается незамкнутой (рис. 4.15, б). Смысл обозначений и способы чтения диаграммы аналогичны таковым для первого типа диаграмм.

4.10. Взаимно нерастворимые (несмешивающиеся) жидкости

В некоторых случаях взаимная растворимость жидкостей настолько мала, что их можно считать нерастворимыми. Рассмотрим систему вода (компонент А) – бензол (компонент В) при постоянной температуре. В системе два жидких слоя из чистых компонентов (так как $x_A=1$ и $x_B=1$) и над ними паровая фаза. Если жидкости не взаимодействуют между собой, то испарение каждой из них идет независимо от другой и давление паров каждого компонента при постоянной температуре сохраняется постоянным при любых соотношениях масс взятых жидкостей.

Принимая систему за идеальную, давление пара каждой жидкости над смесью можно найти по закону Рауля (3.1), а общее давление – по закону Дальтона (2.11):

$$p_A = p_A^* \cdot x_A; \quad p_B = p_B^* \cdot x_B; \quad p_A = p_A^* \cdot x_A + p_B^* \cdot x_B.$$

Так как для взаимно несмешивающихся жидкостей $x_A=1$ и $x_B=1$, то

$$p_A = p_A^*; \quad p_B = p_B^*; \quad p_A = p_A^* + p_B^*. \quad (4.14)$$

Парциальное давление пара каждой жидкости над смесью из взаимно несмешивающихся жидкостей равно давлению над чистой жидкостью, а общее давление равно их сумме. На рис. 4.16 показана зависимость давления пара индивидуальных жидкостей и общего давления над смесью от температуры. С помощью этих кривых можно определить температуры кипения. Жидкость закипает, когда давление насыщенного пара над ней сравнивается с атмосферным. Температуры кипения чистых жидкостей (t_A^*, t_B^*) и их смеси ($t_{\text{см}}$) соответ-

ствуют точкам пересечения изобары с кривыми давления пара.

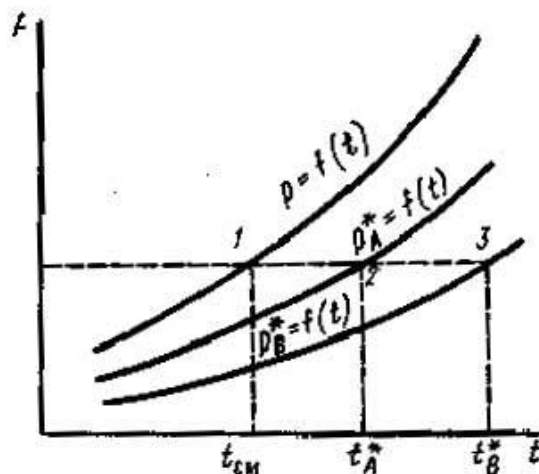


Рисунок 4.16 – Зависимость давления пара над взаимно нерастворимыми жидкостями от температуры

Из графика видно, что смесь взаимно несмешивающихся жидкостей кипит при температуре более низкой, чем каждая из них в индивидуальном состоянии:

$$t_{см} < t_A^* < t_B^* . \quad (4.15)$$

4.11. Перегонка с водяным паром

Для очистки органических веществ, легко разлагающихся при нагревании до температуры их кипения, применяют метод перегонки с водяным паром. Для этого перегоняемую жидкость кипятят с водой или пропускают через нее водяной пар. Тогда перегонка в соответствии с (4.15) идет при температуре ниже 100°C . В приемнике конденсат, содержащий оба компонента, расслаивается на воду и органическую жидкость (практически чистую). Далее органический слой отделяют и высушивают. Массу каждой жидкости в конденсате рассчитывают по формулам

$$m_B = \frac{m_B^n}{m_B^n + m_O^n} 100 = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_O M_O} 100 ; \quad (4.16)$$

$$m_O = \frac{m_O^n}{m_O^n + m_B^n} 100 = \frac{n_O M_O}{n_O M_O + n_B M_B} 100 , \quad (4.17)$$

где m_B , m_O – содержание воды и органической жидкости в паре, масс. доли, %;
 m_B^n и m_O^n – содержание воды и органической жидкости в паре, г;
 n_B и n_O – число молей воды и органической жидкости в паре;

M_B, M_O – молярные массы воды и органической жидкости.

Применяя уравнение Менделеева–Клапейрона для давления пара каждой жидкости

$$p_B^*V = n_B RT, \quad p_O^*V = n_O RT, \quad \text{или} \quad \frac{p_B^*}{p_O^*} = \frac{n_O}{n_B}$$

и подставляя полученные соотношения в уравнения (4.16) и (4.17), получают

$$m_B = \frac{p_B^* M_B}{p_B^* M_B + p_O^* M_O} 100; \quad (4.18)$$

$$m_O = \frac{p_O^* M_O}{p_O^* M_O + p_B^* M_B} 100. \quad (4.19)$$

Из уравнения (4.19) можно заключить, что состав паровой фазы над взаимно нерастворимыми жидкостями не зависит от массы жидкостей, а массовая доля перегоняемой жидкости в паре будет тем больше, чем меньше молярная масса и давление пара второй жидкости. Поэтому второй жидкостью обычно служит вода с относительно высокой температурой кипения 100°C и небольшой молярной массой 18 г/моль.

Отношение (4.18) к (4.19) дает выражение

$$\frac{m_B}{m_O} = \frac{M_B p_B^*}{M_O p_O^*}, \quad (4.20)$$

в котором левая часть представляет собой расходный коэффициент пара. Он численно равен массе водяного пара, требуемой для перегонки одной единицы массы перегоняемого вещества. Расходный коэффициент пара тем больше, чем меньше давление насыщенного пара перегоняемой жидкости и чем меньше ее молярная масса.

Перегонкой с водяным паром очищают эфирные масла, спирты хлороформ, хлоральгидрат, эфиры и т.п.

4.12. Распределение третьего компонента между двумя растворителями

4.12.1. Закон распределения

Если в систему, состоящую из двух взаимно нерастворимых жидкостей, добавить третий компонент, то он распределится в них в определенном соотношении. Например, если в сосуд, содержащий водный и хлороформный слои, добавить йод, то он будет растворять-

ся в воде и хлороформе до тех пор, пока не установится динамическое равновесие между фазами. При постоянстве температуры и давления условием равновесия будет отношение активностей (a_i^I и a_i^{II}) третьего (i) компонента в разных (I и II) фазах:

$$\frac{a_i^I}{a_i^{II}} = K^0. \quad (4.21)$$

Равенство (4.21) является общим выражением **закона распределения**.

Отношение равновесных активностей третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях есть величина постоянная при постоянной температуре, называемой термодинамической константой распределения.

Константа распределения K^0 зависит от температуры и природы всех веществ, образующих равновесную систему, но не зависит от концентрации распределяемого вещества.

Закон распределения можно выразить и другими формулами. Например,

$$\frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{c_i^I}{c_i^{II}} \cdot \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}} = K_D \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}}, \quad (4.22)$$

где γ_i^I и γ_i^{II} – коэффициенты активности третьего компонента в соответствующих фазах.

Отношение равновесных концентраций третьего компонента в двух взаимно нерастворимых жидкостях при постоянной температуре называется *коэффициентом распределения*. В отличие от термодинамической константы распределения K_D коэффициент распределения зависит не только от температуры и природы компонентов системы, но и от ионной силы растворов, так как от последней зависят коэффициенты активности.

Условно принято выражать коэффициент распределения отношением равновесной концентрации распределяемого вещества в органической фазе (c_i^o) к его концентрации в водной фазе (c_i^e):

$$K_D = \frac{c_i^o}{c_i^e}. \quad (4.23)$$

В. Нернст и Н.А. Шилов установили, что закон распределения в

формулах (4.21)–(4.23) применим только тогда, когда распределяемое вещество в каждой из равновесных фаз находится в одинаковом молекулярном состоянии. При диссоциации или ассоциации распределяемого вещества устанавливается сложное равновесие между простыми и ассоциированными молекулами или ионами в пределах каждой фазы. Для этих случаев закон распределения приближенно можно выразить уравнением:

$$K_{д} = \frac{c_i^o (1 - \alpha^o)}{c_i^e (1 - \alpha^e)}, \quad (4.24)$$

где α^o и α^e – степень диссоциации или ассоциации распределяемого вещества в органических и водных фазах соответственно.

Изучая отклонения от закона распределения и используя выражения (4.22) и (4.24), можно определить коэффициенты активности, степень диссоциации или ассоциации распределяемого вещества.

4.12.2. Экстракция

На основе закона распределения основан такой метод количественного анализа, как экстракция.

Экстракцией называют процесс извлечения вещества, растворенного в одном растворителе, другим растворителем (экстрагентом), который не смешивается с первым и лучше растворяет извлекаемое вещество.

Извлечение вещества тем полнее, чем больше коэффициент его распределения отличается от единицы.

Экстракция может быть однократной, когда экстрагент добавляется в один прием, и дробной – добавление экстрагента проводится порциями в несколько приемов. После добавления экстрагента, встряхивания и расслаивания проводят разделение фаз и определяют массу извлеченного вещества каким-либо аналитическим или физико-химическим методом. Для оценки степени извлечения необходимо сравнить массу извлеченного вещества с теоретической возможной.

Допустим, что в водном растворе объемом V_1 , содержится m_0 грамм вещества, извлекаемого органическим экстрагентом объемом V_2 . Тогда масса экстрагируемого вещества m_n после n экстракций составит

$$m_s = m_0 - m_n = m_0 \left[1 - \left(\frac{n}{K_D \cdot V_D + n} \right)^n \right], \quad (4.25)$$

где $V_D = V_2/V_1$, а m_n – масса неизвлеченного вещества после n экстракций.

Уравнение (4.25) позволяет определить число экстракций n , необходимое для заданной полноты извлечения экстрагируемого вещества, а также оценить степень извлечения (m_s/m_0) при выбранном числе экстракций.

Анализируя последнее уравнение, можно сделать вывод, что дробная экстракция эффективнее однократной. Однако при дробной экстракции затрачивается больше времени и энергии, поэтому не следует утверждать, что дробная экстракция всегда эффективнее.

4.13. Растворы газов в жидкости

Растворение газов в воде представляет собой экзотермический процесс. Поэтому растворимость газов с повышением температуры уменьшается. Кипячением можно удалить из воды растворенный в ней воздух.

Однако растворение газов в органических жидкостях нередко сопровождается поглощением теплоты; в подобных случаях с ростом температуры растворимость газа увеличивается.

При растворении газа в жидкости устанавливается равновесие:

Газ + Жидкость \leftrightarrow Насыщенный раствор газа в жидкости.

При этом объем системы существенно уменьшается. Следовательно, повышение давления может приводить к смещению равновесия вправо.

Молекулы газа, находящиеся над жидкостью в закрытом сосуде, бомбардируют поверхность жидкости и растворяются в жидкости со скоростью, пропорциональной концентрации газа. Перешедшие в раствор молекулы в свою очередь время от времени вылетают наружу. По мере того, как в результате растворения концентрация растворенных молекул будет увеличиваться, соответственно число молекул, уходящих из раствора в единицу времени, тоже будет расти, пока не сравняется со скоростью растворения. В результате установится равновесие, т.е. жидкость станет насыщенным паром.

Если теперь увеличить давление газа в n раз, то во столько же раз увеличится и скорость растворения газа. Равновесие нарушится. Чтобы при новом давлении установилось равновесие, концентрация

растворенных молекул тоже должна увеличиться в n раз.

Эти закономерности описывает закон Генри:

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

$$C = k \cdot p, \quad (4.26)$$

где C – массовая концентрация газа в насыщенном растворе;

p – парциальное давление;

k – коэффициент пропорциональности, называемой константой Генри.

Следует отметить важное следствие из закона Генри. Если при исходном давлении в некотором объеме жидкости растворять один объем газа, содержащий m г этого газа и, не меняя температуры, увеличить давление в n раз, то, согласно закону Бойля-Мариотта (п. 2.1), объем, занимаемый газом, уменьшится в n раз и составит nm г. С другой стороны, в соответствии с законом Генри масса газа, растворяющегося в определенном объеме жидкости, также возрастет в n раз, т.е. также станет nm г. Иначе говоря, в данном объеме жидкости по-прежнему будет растворяться один объем газа.

Следовательно, *объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его парциального давления.* Поэтому растворимость газов обычно выражают в мл на 100 мл растворителя.

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением.

Газы подчиняются закону Генри при невысоких давлениях и в отсутствии химического взаимодействия с растворителем.

4.14. Пересыщенные растворы

Растворимость большинства веществ уменьшается с понижением температуры, поэтому при охлаждении горячих насыщенных растворов избыток растворенного вещества обычно выделяется. Однако если производить охлаждение медленно и осторожно, защитив при этом раствор от возможности попадания в него частиц растворенного вещества извне, то выделение его из раствора может и не произойти. В этом случае получится раствор, содержащий значительно больше растворенного вещества, чем его требуется для насыщения при дан-

ной температуре. Такие растворы называются пересыщенными. Они являются неустойчивыми системами, способными существовать только при отсутствии в системе твердых частиц растворенного вещества, в присутствии которых начинается быстропротекающий процесс кристаллизации. Иногда кристаллизация начинается от простого сотрясения раствора, а также от трения стеклянной палочкой о стенки сосуда, в котором находится раствор.

Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов, так называемых центров кристаллизации, от которых кристаллизация распространяется на всю массу раствора.

4.15. Термический анализ

Термическим анализом называют такой анализ, который позволяет по характеру изменения температуры в зависимости от времени делать заключения об изменениях в системе при ее охлаждении. В основе термического анализа лежит наблюдение за скоростью охлаждения расплавленных чистых веществ и их расплавов различного состава, а также в построении кривых охлаждения в координатах температура – время.

В соответствии с принципами непрерывности и соответствия появление новых фаз в системе отражается на кривых охлаждения участками с замедленной скоростью охлаждения (за счет выделяющейся теплоты кристаллизации) или температурными остановками. Для построения диаграммы состояния переносят все точки изломов и температурные остановки с кривых охлаждения на координатную сетку «температура – состав», а затем соединяют полученные точки.

Этот метод наиболее полезен для переходов «твердое – твердое», где простое визуальное наблюдение неадекватно, а также для изучения бинарных систем. В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид.

Рассмотрим кривые охлаждения системы, компоненты А и В которой нерастворимы в твердом состоянии (рис. 4.17). Кривые охлаждения проб разного состава обозначены римскими цифрами I, II, III, IV, V. Все пробы, одинаковые по массе, но разные по концентрации компонентов, характеризуются точкой Z.

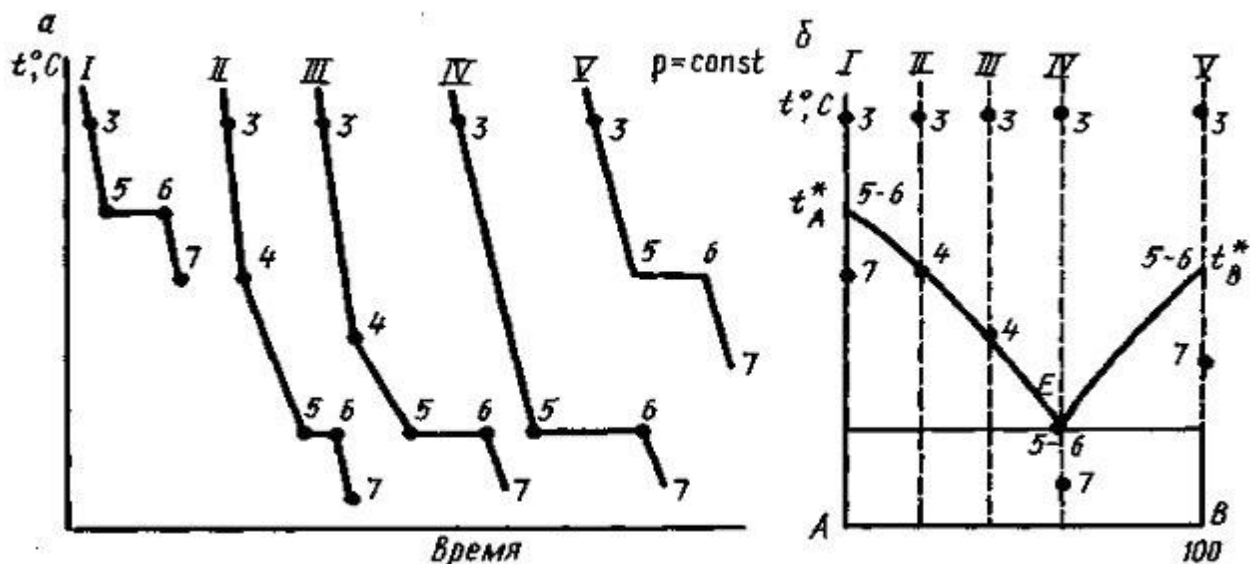


Рисунок 4.17 – Принцип построения диаграммы состояния:
 а – кривые охлаждения; б – диаграмма состояния

Температурные остановки 5–6 на кривых охлаждения I и V указывают на то, что чистые компоненты кристаллизуются при постоянной температуре t''_A и t''_B . Участки 3–5 и 6–7 соответствуют охлаждению чистых компонентов в жидком и твердом состояниях. Кривые охлаждения II и III соответствуют расплавам разного состава (20 и 40% В соответственно). Участок 3–4 отвечает охлаждению расплава ($C = 2-1+1=2$). Температура начала кристаллизации одного из компонентов (в приведенном примере компонента А), соответствующая точке 4, для каждого состава строго определенная.

Наименьшую постоянную температуру (одинаковую для расплава любого состава), при которой кристаллизуются одновременно оба компонента, называют *эвтектической температурой*. Расплав, находящийся в равновесии с кристаллами обоих компонентов при строго постоянном значении температуры (точка E), имеющий постоянный состав и не имеющий степеней свободы, называют *жидкой эвтектической смесью*. Смесью кристаллов обоих компонентов, имеющая постоянный состав и одну степень свободы (температуру), называют *твердой эвтектической смесью*. При эвтектической температуре t_3 (рис. 4.18) мелкие кристаллы обоих компонентов выпадают в пропорции, которая отвечает составу жидкой эвтектики, поэтому последняя не изменяется до конца кристаллизации. Ниже температуры t_3 система не существует в жидком виде. Таким образом, расплав любого состава, кроме эвтектического, имеет свою температуру начала кристаллизации (например, t' или t'') и кристаллизуется в интервале температур ($t' - t_3$ или $t'' - t_3$).

За счет выделяющейся теплоты кристаллизации в точке 4 наблюдается излом, но температура кристаллизации расплава не сохраняется постоянной, так как его состав непрерывно меняется, а число степеней свободы равно единице ($C=2-2+1=1$). На участке 4–5 в системе продолжается кристаллизация компонента А, и каждой температуре соответствует определенный состав насыщенного расплава, который постепенно меняется до эвтектического. Расплав, соответствующий точке 5, становится насыщенным относительно обоих компонентов (точка *E* на диаграмме), начинается кристаллизация эвтектики, состоящей из кристаллов компонентов А и В. Число степеней свободы уменьшается до нуля ($C=2-3+1=0$), и температура остается постоянной до полного затвердевания всей смеси – участок 5–6. Продолжительность температурной остановки тем больше, чем ближе состав исходного расплава к составу эвтектики. В этом случае масса расплава, оставшаяся после выделения компонента и ставшая по составу равной эвтектической, больше массы состава исходного расплава, сильно отличающейся от эвтектической. Поэтому и время ее кристаллизации продолжительнее:

Участок 6–7 соответствует охлаждению двухфазной системы в твердом состоянии.

Кривая *IV* соответствует охлаждению эвтектического состава. Для нее характерны отсутствие перегиба (нет точки 4) и самая длинная температурная остановка (участок 5–6).

На рис. 4.17 показан принцип построения диаграммы по кривым охлаждения. Точки перегибов температурной остановки соответствуют точкам на диаграмме состояния и имеют те же обозначения.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с твердыми фазами получают экспериментально методом термического анализа, поэтому их называют *диаграммами плавкости*. Диаграмма плавкости – это диаграмма, которая показывает состояние системы в зависимости от температуры плавления смесей и их состава. Рассмотрим некоторые из таких диаграмм.

4.16. Диаграммы плавкости

4.16.1. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии

Примером системы такого типа являются смесь «хлорид аммония – вода». Типичная диаграмма для таких систем при $p=const$ пред-

ставлена на рис. 4.18.

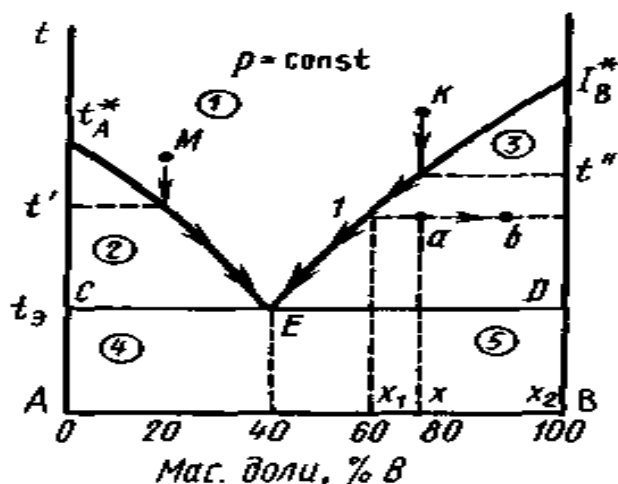


Рисунок 4.18 – Диаграмма плавкости компонентов А и В, нерастворимых в твердом состоянии ($p = \text{const}$)

Точки t_A^* и t_B^* соответствуют температурам кристаллизации (плавления) чистых компонентов А и В. При температурах выше t_A^* и t_B^* чистые компоненты находятся в расплаве, при температурах ниже t_A^* и t_B^* – в твердом состоянии. Если к компоненту А прибавлять компонент В, то температуры начала кристаллизации компонента А из расплава будут ниже t_A^* . Аналогично, прибавление компонента А к компоненту В приводит к понижению температуры начала кристаллизации компонента В из расплава. Снизу область существования расплава ограничена линией $t_A^* E t_B^*$, которую называют *линией ликвидуса* (от лат. liquor – жидкость). Система бивариантна, т.е. можно изменять температуру и состав. При охлаждении системы заданных составов (точки M и K) кристаллизуются компоненты А (при температуре t') и В (при температуре t''), что вызывает повышение концентрации второго компонента, который не кристаллизуется. Поэтому фигуративные точки M и K перемещаются по направлению стрелок до точки E . Когда температура кристаллизации станет равной t_3 (точка E), расплав насыщается в отношении обоих компонентов, число равновесных фаз увеличивается до трех (ж, t_A , t_B), а число степеней свободы уменьшается до нуля. Происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов.

Линию CD , соответствующую эвтектической температуре, называют *солидус* (от лат. solid – твердый).

Линии ликвидуса и солидуса делят диаграмму на несколько полей: 1 – ненасыщенный расплав компонентов А и В; 2 – расплав компонентов А и В и кристаллы компонента А; 3 – расплав компонентов

А и В и кристаллы компонента В; 4 и 5 – кристаллы компонентов А и В. При одной степени свободы каждой температуре соответствует определенный состав системы. Концентрацию расплава, заданного фигуративными точками на полях 2 и 3, можно найти на пересечении линий постоянной температуры – изотермы (используется термическое условие фазовых равновесий) с соответствующей линией ликвидуса (например, точка 1 на пересечении линий t_A^*-E и $1-t'''$). В поле 4 среди крупных кристаллов А, которые образовались при медленном охлаждении системы, располагаются мелкие кристаллы А и В, которые выпали при быстрой кристаллизации эвтектики. В поле 5 смесь содержит крупные кристаллы В и мелкие кристаллы А и В. Так как в твердом состоянии вещества взаимно нерастворимы, то понятие концентрации для этого случая неприменимо, и единственной степенью свободы может быть только температура.

При изотермическом изменении общего состава системы масса кристаллов В увеличивается, а масса расплава уменьшается.

4.16.2. Системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно

Плавление называют *конгруэнтным* (от лат. congruentes – совпадающий), если состав жидкости совпадает с составом твердого химического соединения.

Диаграммы состояния систем такого типа (рис. 4.19) представляют собой сочетание двух диаграмм плавкости с одной эвтектикой (см. рис. 4.18), поэтому обозначения полей, линий и точек сохраняются. Появляются два новых поля 6 и 7 – области существования кристаллов химического соединения и расплава А и В. Образованию химического соединения соответствует максимум, характеризующий температуру плавления чистого химического соединения $t_{x.c.}^*$. Кривая $E_1 t_{x.c.}^* E_2$ выражает зависимость температуры начала кристаллизации химического соединения от состава расплава, и фигуративные точки на этой кривой характеризуют системы, состоящие из кристаллов химического соединения и расплава А и В. Линия ликвидуса $t_A^* E_1 t_{x.c.}^* E_2 t_B^*$ имеет сложную форму. На диаграмме имеются две температуры кристаллизации эвтектики (t'_s и t''_s), которым соответствуют две эвтектические точки E_1 и E_2 . Каждая из них отражает трехфазное инвариантное состояние системы: расплав из компонентов А и В, кристаллы химического соединения и кристаллы компонента А (для

точки E_1) или кристаллы компонента В (для точки E_2).

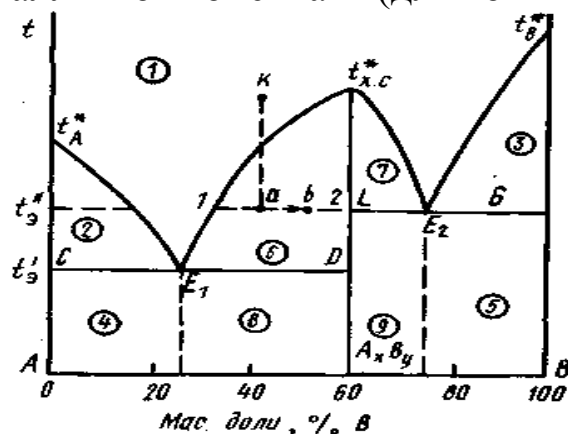


Рисунок 4.19 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

При температурах ниже линии солидуса (линии CD , LG) система находится в твердом состоянии. Поля 4, 5, 8, 9 соответствуют твердому двухфазному моновариантному состоянию системы. Степенью свободы в этих состояниях является только температура, так как все участники в твердом состоянии взаимно нерастворимы и понятие концентрации теряет смысл.

В системе, отвечающей полям 8 и 9, сосуществуют крупные кристаллы химического соединения, образующегося при медленном охлаждении, и смесь мелких кристаллов химического соединения и компонента А (для области 8) и компонента В (для области 9).

4.16.3. Системы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях

Неограниченной растворимостью в твердом состоянии обладают вещества, имеющие близкие значения атомных или ионных радиусов, сходный химический состав и одинаковый тип кристаллической решетки. В этом случае при кристаллизации из расплава выделяются оба компонента, входящие в одну кристаллическую решетку, причем один компонент может заменяться в решетке другим в произвольных отношениях, давая однофазный твердый (кристаллический) раствор. Примером систем такого типа могут служить «хлорид натрия – бромид натрия», «хлорид натрия – хлорид серебра», «золото – серебро» и др.

Для таких систем диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 4.20. Характерной особенностью диаграммы является отсутствие эвтектики. Верхняя кривая – линия ликвидуса – выражает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от его состава. Выше линии ликвидуса – поле 1 – при любой температуре и

концентрации система представляет собой ненасыщенный расплав; она однофазна, бивариантна. Нижняя кривая – линия солидуса – выражает зависимость температуры конца кристаллизации расплава (или начала плавления твердого раствора) от состава системы. Ниже линии солидуса – поле 2 – система однофазна и бивариантна, твердый раствор обоих компонентов.

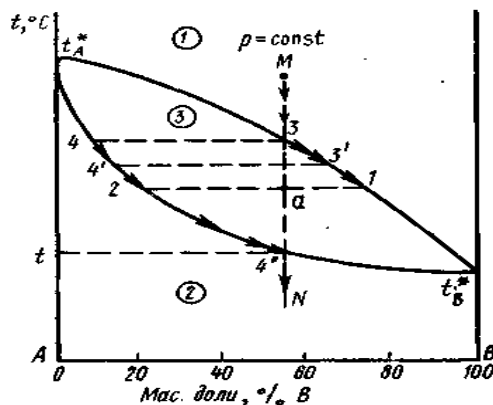


Рисунок 4.20 – Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Кривые ликвидуса и солидуса сходятся в точках t_A и t_B , соответствующих температурам кристаллизации чистых компонентов А и В. В пределах поля 3 в системе сосуществуют твердый и жидкий растворы, система моновариантна, т.е. каждой температуре соответствуют определенные насыщенные жидкий и твердый растворы, составы которых можно найти на пересечении изотермы с линиями солидуса и ликвидуса.

Контрольные вопросы к разделу

1. Фазовые равновесия. Основные понятия.
2. Правило фаз Гиббса. Уравнение Клайперона-Клаузиуса.
3. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния.
4. Применение правила фаз Гиббса к двухкомпонентным системам.
5. Первый закон Коновалова.
6. Азеотропные смеси. Второй закон Коновалова.
7. Разделение неограниченно растворимых жидкостей.
8. Методы разделения азеотропных смесей.
9. Ограниченно растворимые жидкости. Влияние температуры на растворимость.
10. Взаимно нерастворимые (несмешивающиеся) жидкости.
11. Диаграммы плавкости. Линии солидуса, ликвидуса, точка эвтектики, эвтектическая смесь.

ГЛАВА 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени и их механизм, а также зависимость скорости реакций от различных факторов: концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, присутствия катализаторов, воздействия проникающего излучения и другие. Целью такого изучения является установление механизма реакции, то есть совокупности элементарных реакций, ведущих от исходных веществ к продуктам, и выяснение возможности регулирования скорости их протекания.

5.1. Скорость химических реакций

Скоростью реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице объема:

$$W = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}, \quad (5.1)$$

где n – число молей данного компонента в объеме V данной фазы в момент времени t .

При условии постоянства объема это выражение упрощается в

$$W = \pm \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (5.2)$$

и скорость определяется изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени.

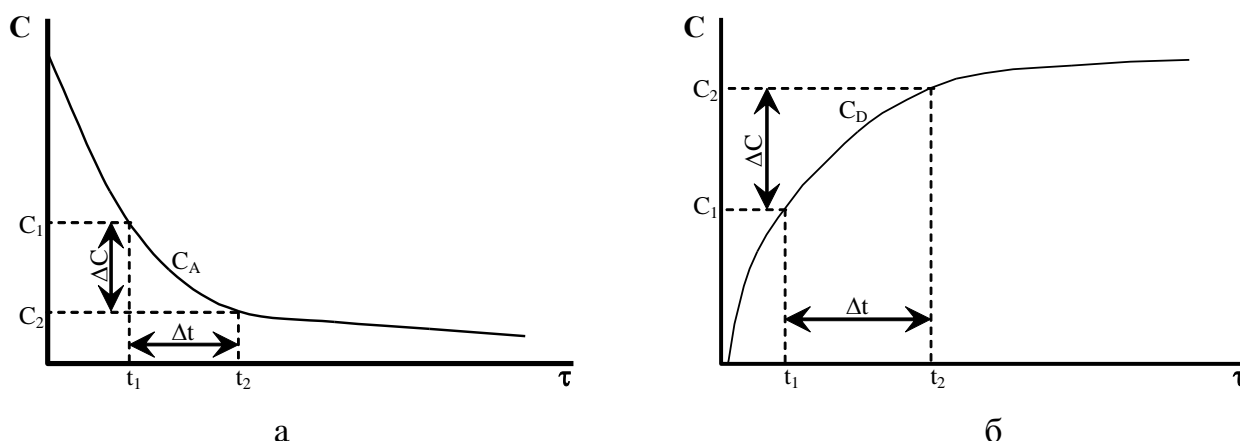


Рисунок 5.1 – Зависимость изменения концентрации вещества А (а) и вещества D (б) от времени проведения реакции: $A+B=C+D$

Знак этих выражений зависит от того, измеряется ли скорость по убыли концентрации одного из исходных веществ или по возрастанию концентрации одного из продуктов реакции. Скорость всегда является величиной положительной, поэтому в первом случае ставится

минус, во втором - плюс (рис. 5.1).

$$W_{\text{исх. в-в}} = - dC/dt; \quad W_{\text{прод.}} = +dC/dt.$$

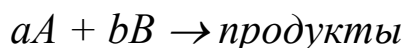
5.2. Основной постулат химической кинетики

Количественная зависимость скорости реакции от концентрации выражается основным постулатом химической кинетики.

Скорость гомогенной реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ. Причем каждая концентрация берется в степени, в простейших случаях равной стехиометрическому коэффициенту, то есть коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции.

Это правило было выражено в несколько иной форме впервые Н.Н. Бекетовым (в 1865 г.), а затем К. Гульбергом и П. Вааге (в 1867 г.). Его также называют **законом действия масс**.

В применении, например, к реакции



в соответствии с основным постулатом можем записать:

$$W = - k C_A^a \cdot C_B^b. \quad (5.3)$$

Порядок реакции определяется суммой показателей степени ($a+b$) при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение скорости химической реакции.

Коэффициент пропорциональности k для каждой реакции при постоянной температуре является величиной постоянной. Он называется **константой скорости реакции** и численно равен скорости при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.

5.3. Типы химических взаимодействий. Химическое равновесие

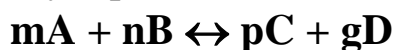
В химической кинетике реакции разделяют по следующим признакам:

- **по числу частиц**, участвующих в реакции (мономолекулярные, бимолекулярные и т.д.);
- **по природе частиц**, участвующих в элементарном акте реакции (реакции молекулярные, реакции с участием атомов или свободных радикалов – цепные реакции, ионные реакции);

- по числу фаз, участвующих в реакции (реакции, протекающие в одной фазе – гомогенные, реакции, протекающие на поверхности раздела фаз – гетерогенные);
- по применимости катализаторов (каталитические, некаталитические, автокаталитические);
- по степени сложности реакции (обратимые и необратимые, изолированные и параллельные, последовательные, сопряженные).

С точки зрения учения о кинетике, все химические реакции обратимы, то есть превращения протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, но с разными скоростями. Когда скорости прямой и обратной реакции станут равными друг другу, наступает состояние химического равновесия.

Рассмотрим обратимую реакцию:



Пусть механизм реакции точно соответствует уравнению реакции, тогда скорость прямой реакции имеет вид

$$W_{\text{прям.}} = k_1 C_A^m \cdot C_B^n,$$

а скорость обратной реакции:

$$W_{\text{обрат.}} = k_2 C_C^p \cdot C_D^g$$

При равновесии скорости прямой реакции и обратной становятся равными друг другу – $W_{\text{прям.}} = W_{\text{обрат.}}$, или

$$k_1 C_A^m \cdot C_B^n = k_2 C_C^p \cdot C_D^g,$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^p \cdot C_D^g}{C_A^m \cdot C_B^n} = K_C, \quad (5.4)$$

где K_C – константа равновесия.

Иными словами можно сказать, что константа равновесия численно равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ.

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то действующие массы выражают через парциальные давления газов. Константу равновесия в этом случае обозначают K_P , а уравнение химического равновесия примет вид:

$$K_P = \frac{P_C^p \cdot P_D^g}{P_A^m \cdot P_B^n}. \quad (5.5)$$

Связь между K_C и K_P выражается уравнениями:

$$K_P = K_C (RT)^{(p+g)-(m+n)}; \quad K_C = K_P (RT)^{(m+n)-(p+g)}. \quad (5.6)$$

Если же реакция идет без изменения числа молекул, то $K_P = K_C$.

На химическое равновесие можно воздействовать и смещать его в нужную сторону, изменяя выход продуктов реакции. Смещение химического равновесия в основном определяется:

- концентрацией реагирующих веществ;
- давлением, если реагенты – газообразные вещества;
- температурой, при которой происходит химический процесс.

Принцип смещения химического равновесия, сформулированный Ле Шателье гласит: *если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая противодействует произведенному изменению.*

5.4. Кинетические уравнения односторонних реакций

5.4.1. Реакции нулевого порядка

В реакциях нулевого порядка скорость реакции от концентрации не зависит:

$$-dC/dt = K$$

Интегрируя это уравнение, получим

$$C = C_0 - k_0 \cdot t, \quad (5.7)$$

где C_0 – начальная концентрация реагента;

C – текущая концентрация реагента;

t – время реакции.

Из уравнения (5.7) получают кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка:

$$k_0 = \frac{1}{t} (C_0 - C), \quad (5.8)$$

размерность k_0 – моль/(л·с)

Из уравнения (5.7) видно, что время, за которое прореагирует половина исходного вещества $\tau_{1/2}$ (время или период полупревращения), определяется как

$$\tau_{1/2} = C_0/2k_0.$$

Период полупревращения для реакции нулевого порядка пропорционален начальному количеству вещества.

Нулевой порядок наблюдается в таких гетерогенных реакциях, в

которых скорость подвода вещества больше скорости его расходования, поэтому скорость реакции – величина постоянная.

5.4.2. Реакции первого порядка

Для реакций первого порядка скорость определяется

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_1 C . \quad (5.9)$$

Интегрируя это выражение, получаем

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_0}{C} . \quad (5.10)$$

Видно, что константа скорости имеет размерность, обратную времени (обычно с^{-1}), и не зависит от единиц концентраций.

Очевидно, что время, за которое прореагирует половина исходного вещества $\tau_{1/2}$, в этом случае определяется

$$t_{1/2}^I = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (5.11)$$

и не зависит от исходной концентрации реагента.

Характерной для реакций первого порядка является линейная зависимость логарифма концентрации от времени, которую можно использовать для определения константы скорости (рис. 5.2).

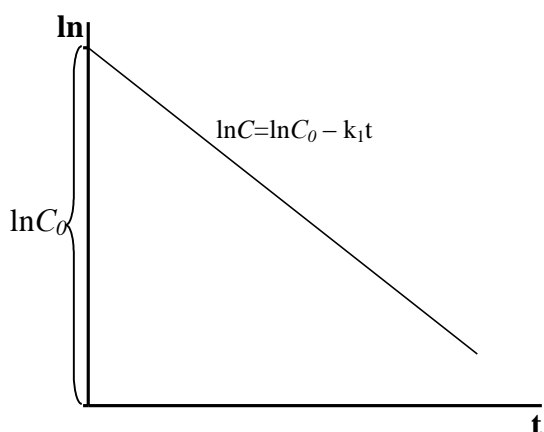


Рисунок 5.2 – Зависимость $\ln C=f(t)$ для реакции первого порядка

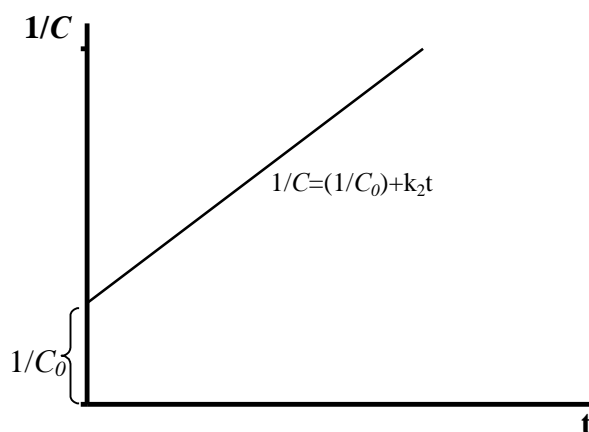


Рисунок 5.3 – Зависимость $1/C=f(t)$ для реакции второго порядка

5.4.3. Реакции второго порядка

Скорость реакций второго порядка описывается уравнением

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_2 C_1 C_2 , \quad (5.12)$$

где C_1 и C_2 – концентрации реагирующих веществ в момент времени t .

Если концентрации реагирующих веществ равны, получим

$$-dC/dt = k_2 \cdot C^2. \quad (5.13)$$

После интегрирования получаем:

$$\frac{1}{C} = k_2 t + \frac{1}{C_0}; \quad (5.14)$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0 - C}{C_0 C}. \quad (5.15)$$

В этом случае от времени линейно зависит $1/C$ (рис. 5.3).

Константа скорости реакции второго порядка будет иметь размерность л/(моль·с), и ее можно определить по тангенсу наклона прямой (рис. 5.3).

Период полупревращения для реакций второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ и определяется по уравнению

$$t_{1/2}'' = \frac{1}{k_2 C_0}. \quad (5.16)$$

5.4.4. Реакции третьего порядка

Скорость химических реакций третьего порядка определяется уравнением

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_3 C_1 C_2 C_3. \quad (5.17)$$

Для одинаковых концентраций реагирующих веществ выражение для скорости принимает вид

$$W = -\frac{dC}{dt} = k_3 C^3, \quad (5.18)$$

проинтегрировав это выражение получаем,

$$\frac{1}{2C^2} = k_3 t + \frac{1}{2C_0^2}, \quad (5.19)$$

или

$$k_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 \cdot C^2}. \quad (5.20)$$

Константа k_3 имеет размерность $[c^{-1} \cdot (\text{моль/л})^{-2}]$. В соответствии с уравнением (5.20) линейная зависимость для реакций третьего порядка наблюдается в координатах $1/C^2 - t$. Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс равен константе скорости реакции, а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $1/(2C_0^2)$.

Период полупревращения для реакций третьего порядка

$$t_{1/2}^{III} = \frac{1}{k_3} \cdot \frac{C_0^2 - (\frac{1}{2}C_0)^2}{2C_0^2 \cdot (\frac{1}{2}C_0)^2} = \frac{1}{k_3} \cdot \frac{C_0^2 - \frac{1}{4}C_0^2}{C_0^2 \cdot \frac{1}{4}C_0^2} = \frac{1}{k_3} \cdot \frac{3}{2C_0^2}. \quad (5.21)$$

5.5. Методы определения порядка реакции

Определение порядка реакции способствует выяснению ее механизма. Различают частный и общий порядок реакции. Частным называется порядок, характеризующийся изменением концентрации одного из веществ, вступающих в реакцию. Чтобы определить порядок по данному веществу, необходимо создать такие условия, чтобы в процессе реакции изменялась концентрация только данного вещества. Для этого концентрации всех остальных участников должны быть взяты в большом избытке. Сумма частных порядков дает общий порядок реакции.

Для определения порядка реакции используют в основном две группы методов: интегральные и дифференциальные.

5.5.1. Интегральные методы определения порядка реакции

Метод подстановки. Он заключается в экспериментальном определении концентрации вещества в различные моменты времени от начала реакции. По полученным данным производят расчет констант скоростей, используя уравнения первого, второго и третьего порядка (5.14), (5.10), (5.20). Определяют, по какому из уравнений расчет дает практически постоянную величину константы с небольшими отклонениями разных знаков $\pm \Delta$. Этому порядку подчиняется исследуемая реакция.

Графический метод. Экспериментально измерив концентрации вещества в различные интервалы времени от начала реакции, строят графики зависимости от времени $\ln C$; $1/C$; $1/C^2$. Реакция будет того порядка, где указанная зависимость прямолинейна.

Определение порядка реакции по периоду полупревращения. Для

определения порядка необходимо экспериментально определить время полупревращения для нескольких начальных концентраций и установить, какая зависимость существует между ними.

5.5.2. Дифференциальные методы

Метод Вант-Гоффа. Если протекает какая-то реакция n -го порядка, то скорость ее в зависимости от концентрации может быть выражена уравнением

$$W = k \cdot C^n,$$

логарифмирование которого дает:

$$\lg W = \lg k + n \lg C.$$

Определяя скорость реакции при различных концентрациях реагирующих веществ и строя график зависимости логарифма скорости от логарифма концентрации, определяют наклон полученной прямой, который будет представлять собой порядок реакции относительно вещества, концентрация которого изменялась. А отрезок, отсекаемый на оси ординат, будет равен $\lg k$.

5.6. Молекулярность химической реакции.

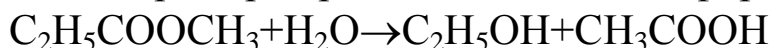
Причины несовпадения порядка и молекулярности реакции

По молекулярности различают одномолекулярные, двухмолекулярные и трехмолекулярные реакции.

Молекулярность химической реакции определяется числом молекул (частиц), участвующих в элементарном акте реакции.

Порядок и молекулярность совпадают лишь для простых одностадийных реакций. Можно назвать две причины несовпадения порядка и молекулярности:

- 1) постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции. Например, в реакции омыления эфира



концентрация воды практически постоянна, поэтому реакция бимолекулярна, но первого порядка;

- 2) ступенчатый характер реакции. Например, тримолекулярная реакция хлорирования оксида азота $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ состоит из двух стадий: а) $\text{NO} + \text{Cl}_2 = \text{NOCl}_2$, б) $\text{NOCl}_2 + \text{NO} = 2\text{NOCl}$. Первая

стадия протекает быстро, а вторая – более медленная и лимитирующая. Реакция трехмолекулярная, но второго порядка.

Таким образом, **если скорость отдельных стадий сильно различаются, то скорость реакции в целом и ее порядок определяются скоростью и порядком самой медленной стадии.**

5.7. Зависимость скорости реакции от температуры

5.7.1. Правило Вант-Гоффа

Из величин, входящих в выражение для скорости химических реакций, от температуры зависит только константа скорости. Эксперименты показывают, что с увеличением температуры скорость химической реакции быстро растет (константа скорости увеличивается). В большинстве случаев **при повышении температуры на 10° скорость гомогенной реакции увеличивается в 2–4 раза** (приближенное правило Вант-Гоффа).

Отношение $k_{t+10}/k_t = \gamma = 2-4$ называется температурным коэффициентом реакции.

5.7.2. Уравнение Аррениуса

Более точную зависимость константы скорости реакции от температуры выражает уравнение Аррениуса

$$\ln k = B - \frac{A}{T}, \quad (5.22)$$

где k – константа скорости химической реакции;

A и B – индивидуальные эмпирические коэффициенты, характерные для данной реакции (их физический смысл будет дан ниже).

Уравнение Аррениуса представляют в форме

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5.23)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

e – основание натурального логарифма (экспонента);

E – энергия активации;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Для того чтобы реагенты А и В прореагировали между собой, они должны обязательно столкнуться. Однако не все столкновения могут приводить к образованию продуктов реакции. Реагируют с образованием продуктов только молекулы, обладающие повышенной энергией. Для каждой реакции характерна определенная величина E –

энергии активации, показывающая тот необходимый избыток энергии (по сравнению со средним уровнем), которым должны обладать молекулы, чтобы реакция была возможной.

Методы определения энергии активации. Экспериментально энергию активации можно определить, строя график зависимости логарифма скорости реакции от обратной абсолютной температуры. Тангенс угла наклона прямой равен энергии активации с противоположным знаком, деленной на универсальную газовую постоянную R .

Также энергию активации можно рассчитать, если экспериментально определить константы скорости реакции при двух разных температурах

$$E = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad (5.24)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно.

5.8. Сложные реакции

Многие реакции имеют дробный характер или изменяющийся во времени порядок, поскольку они протекают по механизму, включающему более одной стадии.

Сложные реакции состоят из различных комбинаций простых стадий, протекающих с разной скоростью. Скорость всего процесса обычно является сложной функцией скоростей отдельных стадий. При анализе кинетики сложных реакций обычно принимают, что каждая отдельная стадия протекает независимо от других.

5.8.1. Противоположно направленные (обратимые) реакции

Так называют реакции, в которых наряду с превращением исходных веществ в продукты протекает с заметной скоростью и противоположно направленная реакция превращения продуктов в исходные вещества.

Рассмотрим простейший случай обратимой реакции первого порядка:



Пусть в исходном состоянии ($t=0$) концентрация A и B равны соответственно a и b , а в любой момент времени – $(a-x)$ и $(b+x)$. Тогда скорость прямой и обратной реакции можно представить:

$$W_{\text{прям.}} = k_1(a-x); \quad W_{\text{обрат.}} = k_2(b+x)$$

Общая скорость определяется как

$$-dx/dt = k_1(a-x) - k_2(b+x)$$

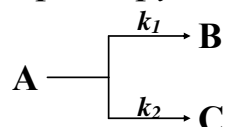
После интегрирования получаем:

$$\ln x_\infty / (x_\infty - x) = (k_1 + k_2) t,$$

где x_∞ – изменение концентрации А или В при переходе от исходного состояния к равновесному.

5.8.2. Параллельные реакции

Параллельными называются такие реакции, в которых взятые вещества реагируют одновременно в двух или более направлениях.



В простейшем случае двух параллельных реакций первого порядка кинетическое уравнение будет иметь вид

$$-dX/dt = k_1(a-x) + k_2(a-x)$$

Интегрирование дает в этом случае уравнение как для простой реакции 1-го порядка

$$k_1 + k_2 = 1/t \ln a/(a-x)$$

5.8.3. Последовательные (консекутивные) реакции

Последовательные реакции протекают через ряд стадий, в каждой из которых претерпевает превращение продукт, образовавшийся в предыдущей стадии:



Кинетика последовательных реакций описывается системой дифференциальных уравнений, которая может быть решена лишь методами численного интегрирования.

Если одна из стадий протекает значительно медленнее других, то скорость всего процесса определяется скоростью этой стадии.

На рис. 5.4 показано изменение количеств веществ А (кривая 1), В (кривая 2) и С (кривая 3) по мере протекания вышеуказанной последовательной реакции. Прохождение кривой 2 через максимум означает, что вещество В сначала накапливается, а потом исчезает. Высота максимума и время его достижения могут быть самыми разными. Кривая 3, характеризующая накопление продукта, имеет точку перегиба, соответствующую максимуму на кривой 2.

Расчеты показывают, что при малых отношениях k_1/k_2 начальная часть кривой 3 практически совпадает с осью абсцисс. Этот период

развития процесса получил название периода индукции.

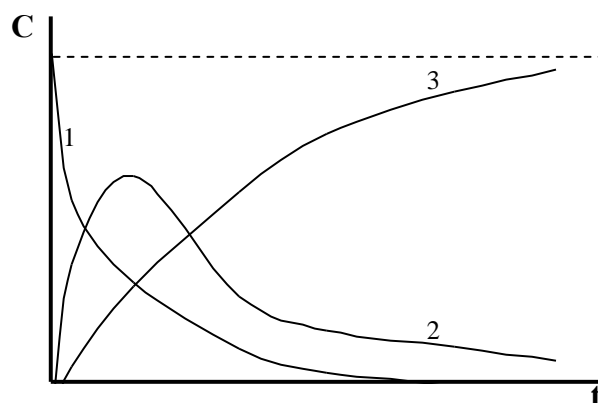
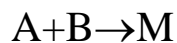


Рисунок 5.4 – Кинетические кривые двух последовательных реакций первого порядка

5.8.4. Сопряженные реакции

Сопряженные реакции являются частным случаем таких параллельных реакций, в которых только одно вещество является общим для одновременно идущих реакций.



Характерной особенностью сопряженных реакций является то, что одна из реакций (например, первая) идет лишь тогда, когда одновременно с ней протекает другая реакция, то есть вторая реакция вызывает (индуцирует) протекание первой.

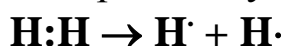
Особенность механизма данных реакций заключается в том, что промежуточные вещества второй реакции вступают во взаимодействие с веществом В и фактически являются исходными для первой реакции.

5.8.5. Цепные реакции

Процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов, называются цепными процессами.

Свободным радикалом называется нестойкая частица, образующаяся из молекулы в результате разрыва одной или нескольких связей.

Например, из молекулы водорода могут образоваться два радикала:



Из молекулы воды может образоваться радикал водорода и радикал гидроксида:



Из молекулы метана могут образоваться следующие радикалы:



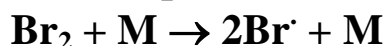
Обязательным условием осуществления цепного процесса является то, что в каждом элементарном акте такого процесса участвует свободный радикал. В результате взаимодействия радикала с молекулой одного из реагирующих веществ появляется новый радикал.

Представление о цепном развитии реакций было впервые введено Н.А. Шиловым (1904 г.) и развито в работах М. Боденштейна и Н.Н. Семенова.

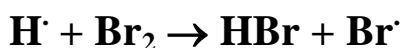
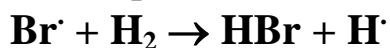
Рассмотрим цепную реакцию $\text{Br}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HBr}$

Выделяют три стадии цепного процесса:

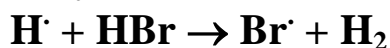
1. *Зарождение*, или *инициирование цепи*.



2. *Продолжение (развитие) цепи*. Так называется совокупность реакций с участием свободных радикалов и образованием продуктов:



Наряду с этими реакциями по мере протекания процесса и накопления HBr увеличивается вероятность взаимодействия очень активного радикала H· с молекулой HBr:



В этой реакции активный радикал водорода заменяется на менее активный бром и расходуется молекула продукта.

По особенностям стадии развития цепные реакции делят на *неразветвленные*, когда в процессе развития цепи число активных частиц остается неизменным, и *разветвленные*, когда расход одной активной частицы приводит к образованию большего числа таких частиц.

3. *Обрыв цепи* – стадия, приводящая к исчезновению свободного радикала:



Реакция обрыва – следствие рекомбинации свободных радикалов с участием третьей частицы (M), которая поглощает избыточную энергию, выделяющуюся при столкновении.

Согласно принципу стационарных концентраций (промежуточные вещества в стационарном состоянии образуются и расходуются с одинаковыми скоростями), легко показать, что в стационарном со-

стоянии скорость инициирования равна скорости обрыва цепей, а константа равновесия и будет определяться отношением констант скоростей инициирования и обрыва цепей:

$$K_{\text{равн.}} = k_{\text{зарождения}}/k_{\text{обрыва}}$$

По цепному механизму протекает ряд важных классов химических реакций: горение топлив, хлорирование и бромирование многих соединений, термический распад (крекинг) нефти, полимеризация и другие.

Характерными особенностями цепных реакций являются зависимость скорости от формы сосуда и от присутствия примесей (даже в малых количествах).

5.9. Фотохимические реакции

Фотохимическими называются реакции, в которых активация частиц одного из реагирующих веществ осуществляется в результате поглощения кванта света.

Можно выделить две группы фотохимических процессов. Первая включает процессы, инициируемые облучением, вторая – процессы, которые самопроизвольно идти не могут, а поглощение света изменяет запас свободной энергии и константу равновесия.

Наиболее важным законом фотохимии является закон фотохимической эквивалентности, установленный А. Эйнштейном в 1912 г.

Число молекул, подвергшихся первичному фотохимическому акту превращения, равно числу поглощенных квантов света.

Схема фотохимического процесса молекулы АВ может быть представлена так:



При поглощении молекулой АВ кванта света (фотона) получается возбужденная молекула АВ*, которая характеризуется увеличенной энергией электронов. Перераспределение этой энергии может приводить к разрыву связей и к образованию активных частиц А и В (атомов, ионов, радикалов), которые вступают в дальнейшие реакции.

Процесс возбуждения длится очень короткий промежуток времени – порядка 10^{-8} секунд. Если за это время молекула не успевает прореагировать, то происходит ее дезактивация.

Таким образом, можно выделить следующие три стадии фотохимического процесса:

- 1) первичный акт – активация,
- 2) вторичные (или темновые) процессы,

3) возможная дезактивация.

Эффективность фотохимической реакции характеризуется величиной квантового выхода:

$$\varphi = \frac{\text{число прореагировавших частиц}}{\text{число поглощённых квантов}}. \quad (5.25)$$

Если $\varphi < 1$, значительная часть активных молекул успевает дезактивироваться, а если $\varphi > 1$, то вторичные процессы идут по цепному механизму.

Отметим, что количество световой энергии, поглощаемое одним молекул,

$$E = N_A h \nu = N_A h c / \lambda, \quad (5.26)$$

где N_A – число Авогадро;

$h \nu$ – квант света;

λ – длина волны;

c – скорость света.

Отсюда видно, что наибольшей энергией обладает фиолетовая часть видимого света, так как длина волны уменьшается в следующей последовательности:

красный > оранжевый > желтый > зеленый > синий > фиолетовый

5.10. Теории элементарного акта химической реакции

5.10.1. Теория активных соударений

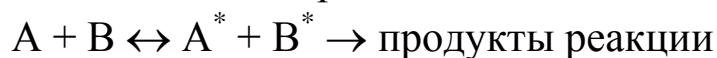
Элементарным химическим актом называется единичный акт взаимодействия или превращения частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений. В процессе элементарного химического акта происходит изменение расположения ядер атомов и электронной плотности в частицах, в результате чего рвутся старые и возникают новые химические связи.

Особенности каждого элементарного акта определяются числом молекул, участвующих в нем, их строением и характером реакционных центров. Всякий элементарный акт протекает через переходное состояние. Теория элементарного химического акта должна давать возможность расчета энергетического барьера, которую необходимо преодолеть реагирующим молекулам, и вероятности образования переходного состояния, исходя из строения и свойств реагирующих молекул.

Одним из первых направлений в развитии теории элементарных реакций является теория активных соударений. В ее основе лежит

представление об энергетическом барьере и «активных» молекулах, введенных С. Аррениусом.

Аррениус предположил, что реакция протекает по схеме двухстадийного последовательного процесса:



На первой стадии (высокоскоростной) молекулы А и В сталкиваются с другими молекулами и переходят в возбужденное состояние A^* и B^* . Скорость реакции на второй стадии относительно невелика и лимитирует общую скорость процесса. Концентрации активных молекул малы, по сравнению с общей концентрацией молекул А и В. На стадии активности устанавливается равновесие, которое определяется константой равновесия K_C^* .

Математически теория описывается уравнением Аррениуса в дифференциальной форме:

$$\frac{d \ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} = \frac{E_A}{RT^2}, \quad (5.27)$$

где ΔH^* – теплота процесса активации, E_A – эффективная энергия активации.

Принимая E_A независимой от концентрации и интегрируя (5.27), получают уравнение Аррениуса в интегральной форме

$$k = B \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}. \quad (5.28)$$

Энергией активации (E_A) называют избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, который необходим для того, чтобы соударения были результативными, она выражается в кДж/моль.

Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от температуры.

Из теории активных соударений и статистического распределения молекул по энергиям Л. Больцмана выразим уравнение для скорости химической реакции:

$$v = z = z_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}, \quad (5.29)$$

где v – скорость бимолекулярной реакции;

z_0 – общее число двойных соударений в ней;

z – число соударений, имеющих энергию не меньше энергии активации E_A .

Если проводить реакцию при единичных концентрациях реагирующих веществ, то $v=k$ и кинетическое уравнение для константы скорости из теории активных соударений принимает вид

$$k = z_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}. \quad (5.30)$$

С помощью уравнения (5.29) легко показать физический смысл коэффициентов A и B в уравнении Аррениуса (5.22). Прологарифмировав уравнение (5.30), получают

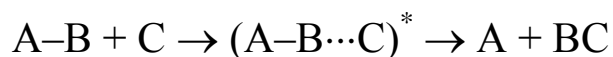
$$\ln k = \ln z_0 - \frac{E_A}{RT}, \quad (5.31)$$

сравнение (5.22) с (5.31) показывает, что коэффициент B равен логарифму общего числа соударений ($B = \ln z_0$) в одном литре за 1 с. Коэффициент A равен отношению энергии активации к газовой постоянной ($A = E_A/R$) и определяет долю активных соударений z .

5.10.2. Теория переходного состояния или активированного комплекса

Основное положение теории заключается в том, что всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние (активированный комплекс), когда в реагирующей системе исчезают отдельные связи в исходных молекулах и возникают новые, характерные для продуктов реакции.

Рассмотрим процесс взаимодействия атома C с молекулой AB по реакции



Сначала участники реакции расположены достаточно далеко друг от друга и между ними отсутствуют силы взаимодействия. По мере сближения между атомами B и C возникает связь, а между атомами A и B ослабевает. Наступает такой момент, когда молекулы $A-B$ деформированы и нестабильны, а молекулы $B-C$ еще не сформированы. Этот момент является переходным. Систему можно рассматривать как состоящую из трех слабо связанных между собой атомов $A \cdots B \cdots C$ (активированный комплекс). На сближение атома C с молекулой $A-B$ и на разрыв связи $A-B$ затрачивается некоторая энергия, равная энергии активации. В течение реакции изменяются расстояния между A и B и B и C , а соответственно изменяется потенциальная энергия системы. Максимальной энергией будет обладать активированный комплекс, и поэтому он нестабилен. Время существования активированного комплекса составляет $\approx 10^{-13} - 10^{-14}$ с. Поэтому он распадается на продукты реакции.

Основное уравнение для константы скорости реакции в теории активированного комплекса

$$k = \chi \cdot \frac{KT}{N_A h} e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}, \quad (5.32)$$

которое приводится без вывода, включает постоянную Авогадро N_A , постоянную Планка h , постоянную Больцмана K , универсальную газовую постоянную R , абсолютную температуру, энтропию образования активированного комплекса ΔS^\ddagger , а также трансмиссионный коэффициент χ , учитывающий возможность распада активированного комплекса на молекулы исходных веществ.

Контрольные вопросы к разделу

1. Химическая кинетика. Скорость химических реакций.
2. Основной постулат химической кинетики. Химическое равновесие.
3. Кинетические уравнения односторонних реакций.
4. Методы определения порядка реакции.
5. Молекулярность и порядок химической реакции. Причины несовпадения.
6. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.
7. Сложные реакции. Типы, особенности.
8. Цепные реакции. Стадии процесса.
9. Фотохимические реакции.
10. Теория активных соударений.
11. Теория активированного комплекса.

ГЛАВА 6. КАТАЛИЗ

6.1. Основные особенности катализа

Уже в ранний период развития химической науки были открыты и изучены удивительные явления – влияние на скорость химических превращений присутствия веществ, не принимающих в реакции видимого участия.

Митчерлих впервые раскрыл общность этих явлений, названных им контактными реакциями. Почти одновременно, в 1835 г., была опубликована классическая работа выдающегося шведского химика Берцелиуса, в которой он предложил для рассматриваемых явлений новый термин – катализ (от греческого слова *katalysis* – разрушение).

Со времени введения Берцелиусом в 1935 г. слова "катализ" этому понятию придавался различный смысл. Да и сейчас сохранились значительные расхождения в определении катализа.

Феноменологически катализ можно определить как изменение скорости химических реакций под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав.

Особенно существенно, что при катализе происходит промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующими веществами. Этим подчеркивается химическая сущность катализа и проводится четкая граница между явлениями катализа и явлениями изменения скорости химических реакций под влиянием различных физических факторов, например, под влиянием инертных насадок, когда скорость реакции между компонентами, находящимися в газовой или жидкой фазе, повышается вследствие увеличения поверхности контакта между этими фазами.

Решающая роль химического взаимодействия с катализатором вытекает из **специфичности** действия катализаторов. Каталитическую активность нельзя рассматривать как универсальное свойство вещества, и оценивать ее можно только по отношению к определенной реакции.

Многие катализаторы проявляют активность лишь в отношении одной или узкой группы реакций. Особенно специфично действие биологических катализаторов – ферментов. В большинстве случаев

ферменты катализируют превращения лишь отдельных химических соединений среди большого числа сходных по строению и даже только одного из смеси изомеров, не вовлекая остальные в химическое превращение. Наряду с этим некоторые катализаторы активны в отношении довольно широких групп реакций. Так, например, катализаторы кислой природы активны в отношении большого числа реакций изомеризации, гидролиза, дегидратации спиртов, алкилирования и многих других; катализаторы на основе металлического никеля ускоряют различные реакции гидрогенизации, оксиды никеля, хрома, меди, марганца катализируют многочисленные реакции окисления различных органических веществ и т.д. Надо, однако, заметить, что и среди упомянутых выше типов катализаторов, активных в отношении больших групп реакций, наблюдаются значительные различия в отношении превращения различных веществ. **Наилучшими каталитическими свойствами для отдельных реакций обладают катализаторы определенного состава.** В соответствии с этим состав и химическое строение катализаторов чрезвычайно разнообразны.

В состав промышленных катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов. Они могут быть в элементарной форме, как, например, многочисленные металлические катализаторы и активированный уголь, или в виде различных соединений, как сравнительно простых – оксиды, сульфиды, галогениды и другие, так и весьма сложных, например, комплексы металлов с органическими лигандами или такие многоатомные соединения белковой природы, какими являются ферменты.

Очень важной особенностью катализа является **сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий с реагирующими веществами.** Катализатор не расходуется в процессе катализа. Количество реагирующего вещества, которое может испытать превращение в присутствии определенного количества катализатора, не ограничивается какими-либо стехиометрическими соотношениями и может быть очень большим. Так, одна массовая часть катализатора вызывает превращения в производстве серной кислоты 10^4 , при окислении нафталина во фталевый ангидрид 10^3 , в производстве азотной кислоты окислением аммиака 10^6 масс. частей реагирующего вещества.

Так как состав катализатора не изменяется при катализе, то это явление не связано с изменением свободной энергии катализатора. Этим каталитические реакции коренным образом отличаются от ин-

дуцированных реакций, когда определенная химическая реакция ускоряется в результате протекания других реакций, химического превращения индуктора. Количество вещества, превращенного по индуцируемой реакции, зависит от количества израсходованного индуктора. При катализе такой зависимости нет.

Из этого не следует, что при течении каталитической реакции катализатор не претерпевает никаких изменений. Во многих случаях наблюдаются изменения структуры катализатора, а иногда и его состава в результате взаимодействия с примесями или даже основными компонентами реакционной смеси. Характерным для катализа является то, что все эти изменения представляют собой побочные процессы, ни в коей мере не обуславливающие каталитическое действие.

Из того обстоятельства, что каталитическое действие не связано с изменением свободной энергии катализатора, однозначно вытекает **невозможность смещения положения равновесия химической реакции под воздействием катализаторов**. Следовательно, вблизи состояния равновесия катализаторы должны в равной степени ускорять как прямую, так и обратную реакцию. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

Если катализатором является один из продуктов реакции, то реакцию называют автокаталитической, а само явление – автокатализом.

Различают положительный катализ – увеличение скорости реакции под влиянием катализатора – и отрицательный катализ, приводящий к уменьшению скорости химического превращения. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый, более легкий реакционный путь. При отрицательном катализе, наоборот, взаимодействие с катализатором исключает один из возможных путей реакции, оставляя лишь более медленные, в результате чего реакция замедляется или даже полностью подавляется. Комиссия по терминологии ИЮПАК предложила исключить термин "отрицательный катализ", объединив это явление с другими видами замедления химических реакций под названием "ингибирование", а само вещество, замедляющее течение химической реакции называется ингибитором.

6.2. Гомогенный катализ

Катализ называется гомогенным, если изменение скорости или возбуждение химической реакции происходит при воздействии ката-

лизаторов, которые находятся в одной фазе (в однородной газовой или жидкой среде) с реагирующими веществами.

Например, каталитический распад пероксида водорода в водном растворе ускоряется ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Fe^{2+} . Получение эфиров из кислот и спиртов, инверсия сахаров, омыление сложных эфиров и другие ускоряются ионами водорода и гидроксила.

Если же катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, то есть между ними имеется поверхность раздела, такой катализ называется гетерогенным. Наиболее распространены случаи ускорения твердыми катализаторами реакций в газовой и жидкой фазах.

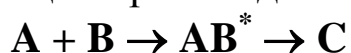
Теорию гомогенного катализа можно сформулировать в виде следующих основных положений:

- катализ осуществляется путем образования неустойчивого активированного комплекса (промежуточного соединения), реагирующего с катализатором вещества;
- образование промежуточного соединения является обратимым и относительно быстрым процессом;
- разложение промежуточного соединения с образованием продуктов реакции и восстановлением катализатора происходит относительно медленно, поэтому общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного соединения.

Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию типа

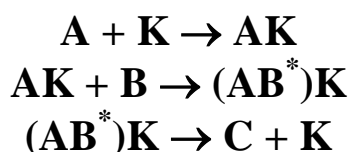


Без катализатора реакция происходит по схеме



где AB^* – переходное состояние.

При действии положительного катализатора K механизм реакции будет:



Воздействие катализатора на скорость химической реакции связано с тем, что он вступает в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами. При этом реакция направляется по новому реакционному пути, часто более сложному, состоящему из большого числа стадий. Большая скорость реакции в этом случае обусловлена меньшей высотой энергетического барьера нового, более сложного пути, возникающего при участии катализатора (рис. 6.1).

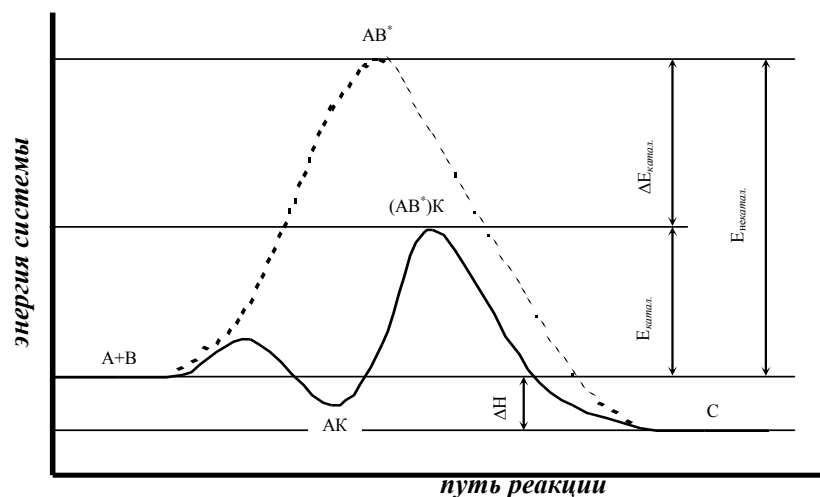


Рисунок 6.1 – Схема пути реакции при гомогенном катализе

Из рис. 6.1 видно, что энергия активации каталитического процесса будет меньше энергии активации некаталитического процесса на величину $\Delta E_{\text{кат}}$. А так как величина энергии активации входит в уравнение Аррениуса, определяющее скорость реакции

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

в показатель степени со знаком минус, то даже небольшое уменьшение величины E приводит к резкому увеличению скорости химической реакции.

6.3. Гетерогенный катализ

Необходимыми стадиями гетерогенно-каталитической реакции являются:

1. Диффузия к внутренней поверхности катализатора.
2. Адсорбция реагентов на поверхности катализатора.
3. Химическая реакция на поверхности катализатора.
4. Десорбция продуктов превращения.
5. Диффузия к внешней поверхности катализатора.

Скорость гетерогенной каталитической реакции пропорциональна поверхности S твердого катализатора и поэтому относится не к объему реакционного сосуда, а к площади поверхности катализатора или пропорциональной ей величине:

$$W_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn}{dt}, \text{ или } W_s = \frac{1}{g} \cdot \frac{dn}{dt}, \quad (6.1)$$

где g – масса катализатора.

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Поэтому необходимым этапом такого катализа является адсорбция реагирующих веществ на катализаторе.

Различают два механизма осуществления гетерогенно-каталитической реакции:

- механизм Лэнгмюра-Хиншельвуда (в случае бимолекулярной реакции оба реагента адсорбируются на поверхности катализатора и реакция происходит в адсорбционном слое).
- механизм Или-Ридила (один из реагентов адсорбируется на поверхности, а реакция протекает при атаке второго реагента из газовой фазы на адсорбированную молекулу первого реагента).

Следует иметь в виду, что каталитически активной оказывается не вся поверхность, а только ее небольшая часть, то есть поверхность катализатора неоднородна и состоит из совокупности адсорбционных центров различной активности. Адсорбционные центры, на которых протекают реакции образования промежуточных соединений, являются каталитически активными. В гетерогенном катализе их называют активными центрами. Адсорбированные молекулы связываются с активными центрами катализатора, образуя промежуточные соединения. В свою очередь, поверхностные промежуточные соединения вступают во взаимодействие между собой или с молекулами, диффундирующими из другой фазы. При этом образуются продукты реакции и регенерируется катализатор (активные центры).

Отметим также, что активные центры поверхности занимают, как правило, малую часть адсорбционной поверхности (0,1–0,5%).

В этой связи становится понятным процесс отравления катализаторов, когда небольшое количество яда блокирует активные центры поверхности, что приводит к дезактивации катализатора. После отравления катализатора его необходимо регенерировать – извлечь из процесса и подвергнуть его специальной обработке (окислению или восстановлению, обработке кислородом или водородом при высокой температуре, обработке кислотой или щелочью и др.).

Контрольные вопросы к разделу

1. Основные особенности катализа.
2. Гомогенный катализ.
3. Гетерогенный катализ. Стадии, механизмы.

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

7.1. Свойства растворов электролитов

7.1.1. Отступление от законов Рауля и Вант-Гоффа в растворах электролитов

При изучении свойств растворов электролитов (кислоты, щелочи, соли) было обнаружено, что этим растворам присущи все основные свойства растворов неэлектролитов, такие, как понижение давления насыщенного пара и температуры замерзания, повышение температуры кипения, наличие осмотического давления. Однако для растворов электролитов эти величины оказались иными, чем следовало ожидать, исходя из их молярных концентраций. Так, растворы электролитов кипят при более высоких температурах, чем растворы неэлектролитов при той же концентрации раствора, а замерзают при более низких температурах. Учитывая, что такие свойства, как осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара и повышение температуры кипения, зависят от числа частиц в растворе и повышаются с их увеличениями, создавалось впечатление, что растворы электролитов содержат частиц больше, чем неэлектролиты.

Я.Г. Вант-Гофф, чтобы применить законы для растворов неэлектролитов к электролитам, ввел поправочный множитель, названный *изотоническим коэффициентом*. Этот коэффициент показывал, во сколько раз наблюдаемое осмотическое давление (понижение давления насыщенного пара, температуры замерзания, повышение температуры кипения) больше вычисленного, т.е.

$$i = \frac{P_{\text{осм.оп}}}{P_{\text{осм.выч}}} = \frac{\Delta T_{\text{з.оп}}}{\Delta T_{\text{з.выч}}} = \frac{\Delta T_{\text{к.оп}}}{\Delta T_{\text{к.выч}}} = \frac{\Delta p_{\text{оп}}}{\Delta p_{\text{выч}}}. \quad (7.1)$$

Исходя из этого, уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления (3.15) имеет вид:

$$p_{\text{осм}} = icRT, \quad (7.2)$$

для понижения температуры замерзания:

$$\Delta T_{\text{з}} = iK_m. \quad (7.3)$$

Для растворов неэлектролитов коэффициент i равен единице, а для электролитов – больше единицы.

Коэффициент Вант-Гоффа можно определить, измерив непосредственно осмотическое давление исследуемого раствора, или криоскопическим методом.

Физический смысл изотонического коэффициента стал понятен после введения теории электролитической диссоциации.

7.1.2. Основы теории электролитической диссоциации Аррениуса

В 1887 г. С. Аррениус выдвинул гипотезу, согласно которой в растворах электролитов молекулы распадаются на ионы: катионы и анионы.

Эта гипотеза очень скоро превратилась в теорию диссоциации электролитов в растворе, и, хотя в дальнейшем эта теория пересматривалась и дополнялась, основные исходные положения ее справедливы и в настоящее время. Но Аррениус рассматривал раствор как механическую смесь молекул растворителя с молекулами или ионами растворенного вещества, не учитывая взаимодействия между всеми этими частицами. Поэтому сущность явления диссоциации осталась невыясненной.

С современной точки зрения, сущность теории электролитической диссоциации заключается в том, что при растворении в воде и некоторых полярных растворителях (жидкий аммиак, синильная кислота и т.д.) электролиты частично или полностью распадаются на ионы. Диссоциации подвергаются электролиты с ионной или полярной связью. Причина этого явления заключается в том, что молекулы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами растворителя.

В том случае, когда в молекулах или кристаллах соединения содержатся не нейтральные атомы, а ионы (соединения с ионной связью), полярные молекулы растворителя под действием электрического поля ионов ориентируются около них. Возникают силы взаимодействия между ионами и молекулами растворителя, что приводит к разрушению ионной связи в молекулах растворенного вещества и переходу ионов в раствор в виде сольватированных частиц. В этом случае идет процесс разъединения ионов.

При растворении веществ с полярной связью (например, HCl , H_2SO_4 и т.д.) также наблюдается возникновение сил взаимодействия между полярными молекулами растворителя и растворенного вещества. При этом происходит ослабление и поляризация связи между противоположно заряженными частицами молекул, приводящее к образованию ионов.

Процессу диссоциации подвергаются вещества с сильно полярными связями. Так, наблюдается полная диссоциация HCl при рас-

творении в воде, частичная диссоциация уксусной кислоты, и не происходит совсем распада на ионы, например, таких веществ, как спирты и сахара.

Большое значение в этом процессе играет *диэлектрическая постоянная растворителя* (ϵ), так как чем выше величина ϵ , тем в большей степени ослабляется сила электростатического взаимодействия между ионами, равная по закону Кулона:

$$f = \frac{e_1 - e_2}{\epsilon r^2}, \quad (7.4)$$

где e_1 и e_2 – заряды ионов;
 r – расстояние между ионами;
 ϵ – диэлектрическая постоянная среды.

Вследствие процесса диссоциации число частиц в растворе возрастает, и соответственно возрастают величины осмотического давления, понижения температуры замерзания и т.д.

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа приобретает определенный физический смысл – это число, показывающее, во сколько раз в растворе электролитов число частиц больше, чем в неэлектролитах при той же молярной концентрации.

Электролитическая диссоциация для ряда растворов – процесс обратимый, т.е. в растворе одновременно с процессом диссоциации идет процесс образования молекул из ионов, а это значит, что в растворе присутствуют и ионы, и недиссоциированные молекулы. Эти растворы относятся к слабым электролитам, в отличие от сильных электролитов, молекулы которых полностью диссоциированы на ионы.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является *степень диссоциации* α – число, показывающее, какая часть молекул электролита распадается на ионы:

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число молекул}} \quad (7.5)$$

На основании электролитической диссоциации можно легко вычислить изотонический коэффициент. Водный раствор слабого электролита одновременно содержит ионы и недиссоциированные молекулы. Предположим, что в воде было растворено N молекул электролита, из которых n продиссоциировало. Тогда число недиссоциированных молекул будет равно $N - n$, а число образовавшихся ионов kn ,

где k – количество ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита.

Общее число частиц (молекул и ионов) в растворе составит

$$(N - n) + kn$$

После преобразования получим:

$$N - n + kn = N + n(k - 1),$$

где $N + n(k - 1)$ – общее число частиц.

По условию

$$i = \frac{\frac{N - n + kn}{N + n(k - 1)}}{\frac{N - n + kn}{N + n(k - 1)}}, \quad (7.6)$$

следовательно, если бы это был неэлектролит и число частиц было N , то

$$i = \frac{N + n(k - 1)}{N}, \quad \text{или} \quad i = \frac{N}{N} + \frac{n}{N}(k - 1),$$

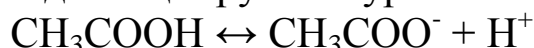
но $\frac{n}{N}$ – это и есть степень диссоциации α , т.е. отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул в растворе. Тогда

$$i = 1 + \alpha(k - 1). \quad (7.7)$$

Отсюда

$$\alpha = \frac{i - 1}{k - 1}. \quad (7.8)$$

Рассмотрим процесс диссоциации слабого электролита. Например, уксусная кислота диссоциирует по уравнению:



Согласно закону действия масс скорость диссоциации выражается уравнением:

$$v_1 = k_1[\text{CH}_3\text{COOH}],$$

а скорость обратной реакции (ассоциация ионов) – уравнением

$$v_2 = k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+].$$

В растворе устанавливается равновесие между процессами ассоциации и диссоциации, т.е. $v_1 = v_2$, или

$$k_1[\text{CH}_3\text{COOH}] = k_2[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+].$$

Отсюда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d. \quad (7.9)$$

Величину K_d и называют константой диссоциации.

Константа диссоциации – это отношение произведения концентраций ионов в растворе к концентрации недиссоциированных молекул.

Величина K_D для слабых электролитов обычно увеличивается при повышении температуры.

В. Оствальд установил зависимость между константой диссоциации K_D , степенью диссоциации α и молярной концентрацией c .

Рассмотрим эту взаимосвязь на примере диссоциации уксусной кислоты. Концентрация раствора уксусной кислоты – c моль/л; степень диссоциации – α ; концентрация ионов в растворе – $\alpha \cdot c$, концентрация недиссоциированных молекул – $c - c \cdot \alpha$.

Подставив эти значения в уравнение константы диссоциации уксусной кислоты, получим:

$$K_D = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (7.10)$$

Это и есть математическое выражение закона Оствальда.

Так как α для слабых электролитов очень мала, в знаменателе ею можно пренебречь. Тогда

$$K_D = c \alpha^2, \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_D}{c}} \quad (7.11)$$

При увеличении концентрации раствора степень диссоциации уменьшается, стремясь к 0, при бесконечно большом разбавлении, наоборот, степень диссоциации достигает наибольшего значения, равного 1.

Степень диссоциации зависит от температуры, с повышением которой она увеличивается.

На степень диссоциации влияет присутствие в растворе других ионов. Степень диссоциации слабых электролитов уменьшается при добавлении к ним сильных электролитов, имеющих общий ион.

7.1.3. Теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля

Классическая теория Аррениуса оказалась недостаточной для объяснения свойств растворов сильных электролитов. Опытные данные показывали, например, что закон действия масс неприменим к диссоциации сильных электролитов. Согласно закону разбавления, для слабых электролитов константа диссоциации с разбавлением рас-

твора остается величиной постоянной, а для сильных электролитов она меняется с изменением концентрации.

По мере разбавления раствора степень диссоциации повышается, а величина константы диссоциации резко уменьшается. Следовательно, растворы сильных электролитов констант диссоциации не имеют, а это значит, что в растворах этих веществ нет динамического равновесия между ионами и недиссоциированными молекулами.

Дальнейшее изучение этого вопроса привело к разработке теории сильных электролитов.

Количественная оценка теории сильных электролитов была дана в работах П. Дебая и Э. Хюккеля (1923), а затем разрабатывалась Г.Н. Льюисом, М. Рендаллом, В.К. Семенченко, Н.А. Измайловым и др.

Согласно этой теории сильные электролиты не только в разбавленных растворах, но и в более концентрированных (до 0,01 – 0,05 н) полностью диссоциированы на ионы. (Это положение применимо к растворам высоких концентраций. При концентрации свыше 0,05 н происходит ассоциация ионов, возникают ионные пары, триплеты и другие сложные образования.)

Это положение подтверждается многими фактами. Так, при оптических и спектрографических исследованиях растворов сильных электролитов не обнаружены свойства, характерные для недиссоциированных молекул. Нейтрализация сильных кислот сильными щелочами в водных растворах всегда имеет одинаковый тепловой эффект, следовательно, этот процесс не сопровождается диссоциацией молекул. Интенсивность поглощения света окрашенными ионами в растворах солей сильных электролитов прямо пропорциональна общей концентрации растворов солей. Все эти факты говорят о том, что в растворах сильных электролитов нет недиссоциированных молекул.

Однако измерения осмотического давления, температуры замерзания растворов, измерение электропроводимости приводят к выводу, что в растворах сильные электролиты не полностью диссоциированы на ионы.

Теория сильных электролитов объясняет это противоречие следующим образом.

В растворах сильных электролитов между ионами возникают силы электростатического взаимодействия. В результате этого взаимодействия вокруг каждого иона группируется избыток ионов противоположного знака, которые образуют вокруг него ионную атмосферу (ионное облако). Этот ион является центральным и одновременно

может входить в состав одной или нескольких ионных атмосфер других ионов. Все это обуславливает очень сложное взаимодействие между ионами, которое влияет на ряд свойств растворов.

Так, при пропускании электрического тока ионная атмосфера смещается к одному полюсу, а находящийся в центре ее ион – к другому. Силы электростатического притяжения между ионом и ионной атмосферой тормозят движение иона. Этот вид торможения носит название *катафоретических* сил. Кроме того, при движении иона старая оболочка разрушается, а новая возникает и, так как все это происходит не мгновенно, а во времени, плотность ионной атмосферы перед каждым ионом будет меньше, чем за ним. То есть при направленном движении иона он всегда будет находиться в асимметричной ионной атмосфере (рис. 7.1).

Сила, которая возникает за счет асимметрии ионной атмосферы, называется *релаксационной силой*, и она также препятствует движению иона. Эти силы электростатического взаимодействия будут тем больше, чем меньше расстояние между ионами, т.е. чем выше концентрация раствора.

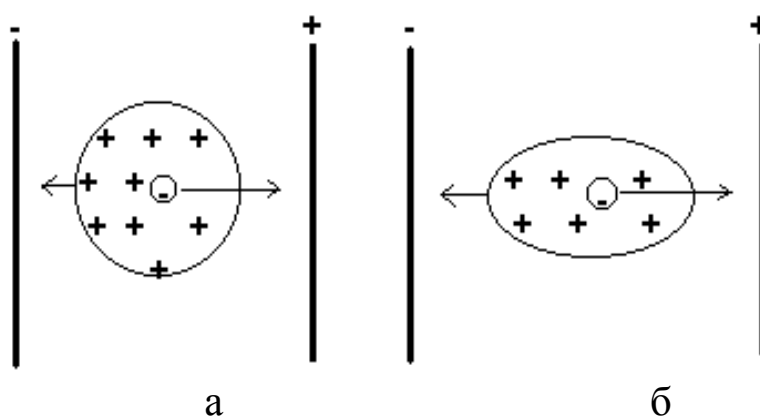


Рисунок 7.1 – Катафоретическое (а) и релаксационное (б) торможение ионов при движении в электрическом поле

По мере увеличения межионного взаимодействия уменьшается скорость движения иона, электропроводимость раствора падает, химическая активность иона в растворе уменьшается, наблюдаются отклонения между вычисленными значениями $p_{осм}$; ΔT_3 , ΔT_K ; Δp и экспериментально найденными. Таким образом, усиление межионного взаимодействия приводит к такому изменению свойств растворов сильных электролитов, которое аналогично уменьшению степени диссоциации раствора, т.е. уменьшению концентрации ионов в растворе. Поэтому для сильных электролитов применяют иногда поня-

тие кажущейся степени диссоциации.

С целью применения законов, сформулированных для идеальных систем, к растворам сильных электролитов, Льюис предложил ввести понятие активности растворов – a , соответствующее их активной, эффективной концентрации, с которой эти растворы действуют при химических реакциях.

Таким образом, введение понятия "активность" является расчетным приемом и имеет чисто формальный характер. Так, с помощью понятия "активность" для сильных электролитов можно использовать уравнение закона действия масс. Например, для сильного электролита типа K_tA_n константа диссоциации будет равна:

$$K_{\text{Д}} = \frac{a_{K_t} \cdot a_{A_n}}{a_{K_tA_n}}, \quad (7.12)$$

где a_{K_t} и a_{A_n} – активность катионов и анионов,
 $a_{K_tA_n}$ – активность молекул электролита.

Константы, определяемые с помощью активностей, называются *истинными* или *термодинамическими константами*.

Активность учитывает взаимное притяжение ионов в растворе, взаимодействие растворенного вещества с растворителем и другие явления, изменяющие подвижность ионов в растворе.

С разбавлением раствора силы межмолекулярного взаимодействия уменьшаются, и значения активностей приближаются к истинному значениям концентраций – c .

Активность и концентрация связаны между собой следующим соотношением:

$$a = f \cdot c, \quad (7.13)$$

где f носит название средней величины коэффициента активности, или

$$f = \frac{a}{c}.$$

Коэффициент активности характеризует степень отклонения сильных электролитов от свойств идеальных систем. Он является величиной, отражающей все явления, происходящие в растворах сильных электролитов и уменьшающие подвижность ионов.

При большом разбавлении $f \rightarrow 1$, тогда $a \rightarrow c$. При $f = 1$, $a = c$. С увеличением концентрации электролита все сильнее проявляются силы межмолекулярного взаимодействия, и f уменьшается.

Для электролита, распадающегося на два иона, активность

$$a = a_+ a_-, \quad (7.14)$$

а коэффициент активности

$$f = f_+ f_-. \quad (7.15)$$

Активность и коэффициент активности могут быть определены путем измерения температур замерзания и кипения растворов, давления и других величин.

Величина коэффициента активности зависит от общего ионного состава раствора и концентрации ионов.

Поэтому в растворах электролитов различного состава коэффициент активности для одного и того же иона будет иметь различную величину.

Г. Льюис ввел понятие "ионная сила" раствора электролита.

Ионная сила является мерой интенсивности электрического поля, возникающего в результате наличия ионов в растворе, т.е. эта величина определяет электростатическое взаимодействие между всеми ионами в растворе. Рассчитывается ионная сила раствора по следующему уравнению:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_i z_i^2), \quad (7.16)$$

где: c – концентрация ионов раствора (моль / л);

z – заряд ионов,

или

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 .$$

Коэффициент активности связан с ионной силой следующим соотношением:

$$\lg f = -0,5 z^2 \sqrt{I} . \quad (7.17)$$

Для разбавленных растворов сильных электролитов установлено, что коэффициент активности данного электролита имеет примерно одно и то же значение для растворов с одинаковой ионной силой. При дальнейшем повышении концентрации раствора, а следовательно и ионной силы раствора, появляются отклонения от этого правила.

Теория Дебая и Хюккеля оказалась приемлемой только для очень разбавленных растворов.

В своей теории Дебай и Хюккель не учитывали явления сольва-

тации ионов, изменение сольватации с изменением концентрации, индивидуальные свойства ионов, их поляризуемость и способность к сольватации.

Однако следует отметить, что разделение электролитов на слабые и сильные является, с современной точки зрения, достаточно условным, так как нет резкой границы между сильными и слабыми электролитами. Это деление отражает не природу этих соединений, а является лишь классификацией их состояния. В различных условиях вещество может приобретать свойства сильного или слабого электролита.

7.2. Ионное произведение воды

Вода является слабым электролитом и диссоциирует на ионы незначительно, согласно схеме:



Ионы водорода способны образовывать водородную связь, и поэтому в воде существуют не ионы водорода H^+ , а ион гидроксония H_3O^+ , получаемый присоединением иона H^+ к молекуле воды:



(с точки зрения протолитической теории кислот и оснований, эти уравнения правильнее записать так: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$).

Для простоты изложения в дальнейшем будем пользоваться термином «ион водорода», а не ион гидроксония.

Константа диссоциации воды, согласно закону действия масс, равна:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Степень диссоциации воды очень мала ($1,8 \cdot 10^{-9}$ при 25°C), поэтому концентрацию недиссоциированных молекул воды можно считать величиной постоянной и равной $55,56$ моль/л ($1000 / 18$). Тогда, перенеся в одну сторону постоянные, получим:

$$K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_B$$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксила в воде и водных растворах есть величина постоянная и называется *ионным произведением воды*. Величина ионного произведения воды может быть определена различными способами: изменением электропроводности, определением электродвижущей силы и т.д.

Диссоциация воды – процесс эндотермический. При распаде

1 моль воды на ионы поглощается 13,6 ккал/моль теплоты. Следовательно, согласно принципу Ле Шателье повышение температуры должно повышать степень диссоциации воды, а соответственно и величину ионного произведения воды.

Ионное произведение воды при 25°C равно $1,008 \cdot 10^{-14}$ г-ион/л, следовательно, концентрация водородных и гидроксильных ионов в чистой воде и нейтральных водных растворах будет составлять

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} \approx 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

В кислых и щелочных растворах концентрация ионов водорода и гидроксила не будут равны друг другу, но изменяться они будут сопряженно, так как их произведение всегда должно быть равно 10^{-14} .

Следовательно, для нейтральной среды $[H^+] = 10^{-7}$ г-ион/л, для кислой $[H^+] > 10^{-7}$ г-ион/л, для щелочей $[H^+] < 10^{-7}$ г-ион/л.

Таким образом, пользуясь ионным произведением воды, можно любую реакцию среды выразить количественно через концентрацию водородных ионов. Обычно на практике пользуются не концентрацией водородных ионов, а ее отрицательным логарифмом, называемым водородным показателем рН:

$$pH = - \lg [H^+]. \quad (7.18)$$

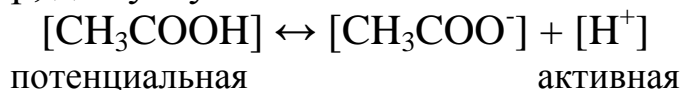
Слабые кислоты и основания содержат в растворе в свободном виде определенное количество ионов водорода и гидроксила, которое обычно не соответствует концентрации кислоты или основания. Поэтому для этих растворов различают общую, активную и потенциальную кислотность или щелочность.

Общая кислотность соответствует общей концентрации кислоты и определяется путем титрования со щелочью. Поэтому ее называют еще *аналитической* или *титруемой кислотностью*.

Активная кислотность равна концентрации (или активности) ионов водорода в растворе и определяется величиной рН раствора.

Потенциальная кислотность – это концентрация недиссоциированных молекул в растворе. Она может быть вычислена по разности общей и активной кислотности.

Например, для уксусной кислоты:



о б щ а я

Аналогичные величины введены и для оснований. Для определения активной кислотности нельзя пользоваться обычными метода-

ми титрования. Существуют специальные методы определения рН растворов. К ним относятся *колориметрический* или *индикаторный метод* и *электрометрический*.

Водородные ионы занимают особое положение среди других ионов благодаря их огромному влиянию на химические и биологические процессы.

Под влиянием концентрации водородных ионов могут меняться различные физико-химические свойства веществ и растворов: растворимость, вязкость, диализ, поверхностное натяжение, осмотическое давление и т.д.

Поэтому определение концентрации водородных ионов играет огромную роль во всех областях химии, биологии, физиологии, в сельском хозяйстве и технике.

Колориметрический метод основан на изменении окраски индикаторов в зависимости от концентрации водородных или гидроксильных ионов. Например, фенолфталеин бесцветен в кислой среде и имеет малиновую окраску в щелочной, метилоранж – желтый в щелочной среде и красный – в кислой.

Каждый индикатор имеет свою область перехода, в которой происходит изменение его окраски для двухцветных индикаторов (метилоранж) или нарастание интенсивности окраски для одноцветных индикаторов (фенолфталеин).

Колориметрический метод определения рН сводится в основном к подбору ряда индикаторов, области перехода которых последовательно примыкают одна к другой или частично перекрывают одна другую и в сумме охватывают значения рН в широких пределах, от 0 до 14.

Пользуются обычно серией стандартных буферных растворов с различной, но точно определенной концентрацией водородных ионов и равномерно изменяющимися значениями рН.

К каждому из этих стандартных растворов добавляют одинаковое количество индикатора. Получают цветную шкалу с различной окраской или интенсивностью окраски, причем каждая окраска или интенсивность окраски соответствуют определенной величине рН.

Если теперь к исследуемому раствору добавить такое же количество данного индикатора, то раствор приобретает окраску, соответствующую его величине рН. Сравнивая окраску раствора и стандартных растворов, находят такой стандарт, который точно соответствует окраске исследуемого раствора, и, таким образом, находят значение

pH данного раствора.

Колориметрический метод определения pH отличается быстротой определения, несложностью аппаратуры, но имеет ряд недостатков. Он неприменим при определении pH в сильно окрашенных или мутных растворах, в растворах высокой концентрации недостаточно чувствителен. Более точные определения дает электрометрический метод определения pH.

7.3. Буферные растворы

Растворы, способные сохранять постоянной величину pH при добавлении к ним небольших количеств кислоты, щелочи или при разбавлении, называют *буферными*. Буферным действием обладают растворы, содержащие смесь слабой кислоты с солью этой кислоты и сильного основания или смесь слабого основания с его солью, образованной сильной кислотой.

На практике часто применяют следующие буферные смеси:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ – ацетатный буфер;

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ – бикарбонатный буфер;

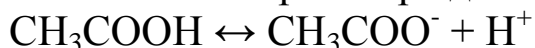
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ – аммиачный буфер;

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ – фосфатный буфер, где соль NaH_2PO_4 выполняет роль кислоты и др.

Каждая буферная смесь характеризуется определенной величиной концентрации водородных ионов и стремится сохранить ее при изменении условий.

Рассмотрим механизм буферного действия на примере ацетатной смеси, содержащей CH_3COOH и CH_3COONa .

Уксусная кислота в растворе диссоциирует согласно уравнению:



Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad \text{отсюда} \quad [\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Таким образом, концентрация водородных ионов зависит от степени диссоциации молекул кислоты.

При добавлении к кислоте ацетата натрия, сильного электролита, который диссоциирует полностью:



происходит увеличение в растворе концентрации ацетат-ионов, что смещает равновесие при диссоциации кислоты влево, в сторону уве-

личения концентрации недиссоциированных молекул кислоты. Практически потенциальную кислотность можно принять равной общей концентрации кислоты. Так как соль диссоциирована полностью, концентрацию анионов можно приравнять к общей концентрации соли (количество анионов, образующихся при диссоциации кислоты, будет очень мало, его можно не учитывать).

Тогда концентрация водородных ионов будет равна:

$$[H^+] = K_{Дк-ты} \cdot \frac{[кислота]}{[соль]}. \quad (7.19)$$

Для щелочного буфера соответственно будет:

$$[OH^-] = K_{Досн} \cdot \frac{[основание]}{[соль]}. \quad (7.20)$$

Из уравнений видно, что концентрация водородных ионов зависит от константы диссоциации кислоты или основания и соотношения концентраций компонентов буферных растворов. Следовательно, для получения буферов с различной величиной рН необходимо подбирать определенные соотношения компонентов.

Влияние разбавления. При разбавлении буферных смесей в 10–20 и более раз рН изменяется мало, так как при разбавлении одинаково меняется концентрация кислоты и соли, а соотношение концентрации остается постоянным.

Из уравнения видно, что величина рН зависит от соотношения концентрации кислоты и соли. Если разбавлять раствор, будем иметь для 0,1н растворов неизменную величину рН.

$$[H^+] = K_{Д} \cdot \frac{0,1}{0,1} = K_{Д} \cdot \frac{0,01}{0,01} = K_{Д} \cdot \frac{0,001}{0,001}.$$

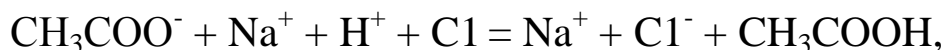
Однако в действительности при сильном разбавлении величина рН буферного раствора несколько меняется. Это связано с тем, что с разбавлением раствора меняется коэффициент активности ионов в растворе соли, а следовательно, будет меняться и активность ионов. Для разбавленных растворов коэффициент активности можно заменить степенью диссоциации и ввести эту величину в уравнения:

$$[H^+] = K_{Дк-ты} \frac{[кислота]}{[соль] \cdot \alpha}; \quad [OH^-] = K_{Досн} \frac{[основание]}{[соль] \cdot \alpha}.$$

В этом случае при изменении концентрации раствора от 0,1н до 0,001н рН раствора изменяется от 4,63 до 4,73.

Добавление кислоты. При добавлении соляной кислоты к аце-

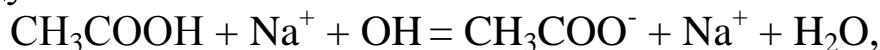
татной смеси происходит взаимодействие иона водорода кислоты с ацетат-ионом соли с образованием недиссоциированных молекул кислоты:



или сокращенно: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}.$

Буферное действие прекратится только тогда, когда израсходуются все ионы CH_3COO^- . Дальнейшее добавление кислоты вызовет уменьшение рН раствора. Следовательно, чем выше концентрация соли, тем больше предел буферного действия.

Добавление щелочи. Если действовать на ацетатную смесь раствором щелочи, то щелочь связывается слабой кислотой, образуя соль и воду:



или сокращенно: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}.$

Таким образом, буферное действие против щелочи будет существовать до тех пор, пока не прореагирует вся уксусная кислота. Чем выше концентрация слабой кислоты, тем больше предел буферного действия.

Способность буферной системы противодействовать смещению реакции среды измеряется буферной емкостью. *Буферная емкость* – это предел, в котором проявляется буферное действие. Численно эта величина определяется количеством грамм-эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которые необходимо добавить к 1 л буферной смеси, чтобы изменить значение рН на 1:

$$B = \frac{z - \text{экв} / \text{л}}{pH_2 - pH_1}. \quad (7.21)$$

Величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов и отношения между концентрациями компонентов.

Наибольшей буферной емкостью при одинаковых концентрациях обладают растворы, в которых соотношение компонентов 1 : 1.

Буферные растворы имеют большое значение для живых организмов.

Наиболее характерным свойством внутренней среды организмов является постоянство концентрации водородных ионов. Многие биологические жидкости: кровь, лимфа, тканевая жидкость, растительный сок, – являются буферными системами, обладающими постоянной и определенной величиной рН, которую они сохраняют при изменении условий, тем самым обеспечивая определенную среду для

протекания биологических процессов.

7.4. Электропроводимость растворов

7.4.1. Движение ионов в электрическом поле

Все вещества в зависимости от их способности проводить электрический ток делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики. Вещества, имеющие электропроводимость от 10^6 до $10^8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, называются проводниками, с электрической проводимостью от 10^{-8} до $10^{-18} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ – диэлектриками, полупроводники занимают промежуточное положение.

В зависимости от природы носителей тока проводники делятся на проводники 1-го и 2-го рода. К проводникам 1-го рода относятся все металлы в твердом и расплавленном состоянии, графит, уголь. Ток в них переносится электронами.

К проводникам 2-го рода относятся некоторые расплавленные соли и растворы солей, кислот и оснований. Передача электрического тока в этих системах осуществляется движением ионов. Известны проводники со смешанной проводимостью.

Под действием электрического поля, создаваемого между электродами, опущенными в раствор или расплав, хаотически движущиеся ионы начинают двигаться упорядоченно; положительно заряженные ионы – катионы – движутся к отрицательно заряженному электроду – катоду, а отрицательно заряженные ионы – анионы – движутся к положительному электроду – аноду.

Сам процесс передвижения катионов и анионов по объему проводника 2-го рода, так же, как и перемещение электронов в проводниках 1-го рода, не вызывает никаких химических процессов. Реакции протекают лишь на границе раздела «проводник 1-го рода – проводник 2-го рода». При этом катионы, достигая катода, получают от него электроны и восстанавливаются, а анионы, отдавая электроны, окисляются.

Проводник, по которому идет ток, представляет для тока определенное сопротивление.

Согласно закону Ома, между сопротивлением R , силой тока I и разностью потенциалов E имеется следующее соотношение:

$$I = \frac{E}{R}, \quad (7.22)$$

отсюда $R = \frac{E}{I}$. Разность потенциалов выражается в вольтах (в), если сила тока (а), тогда размерность сопротивления будет

$$\left[\frac{в}{а}\right] = [ом].$$

Для характеристики сопротивления различных материалов вводится понятие "удельное сопротивление" – сопротивление электрическому току столбика вещества, имеющего в длину 1 см и сечение 1 см². Обозначается удельное сопротивление греческой буквой ρ (ро). Сопротивление проводника R равно:

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (7.23)$$

где l – длина проводника (см);
 S – площадь поперечного сечения проводника (см²);
 ρ – удельное сопротивление.

Отсюда $\rho = R \frac{S}{l}$, его размерность [ом · см].

Когда речь идет о проводниках 2-го рода, чаще говорят не о сопротивлении раствора (расплава), а об их электрической проводимости (электропроводности) L – величине, обратной сопротивлению:

$$L = \frac{1}{R}. \quad (7.24)$$

По системе СИ единицей электропроводности является *сименс*.

7.4.2. Скорость движения ионов

Электропроводность растворов зависит от скорости движения ионов.

Ионы различных электролитов движутся в электрическом поле с различной скоростью. Если напряжение электрического поля E (в), а расстояние между электродами l (см), то падение потенциала на каждый сантиметр будет равно $\frac{E}{l}$ [в/см]. Эта величина называется *градиентом потенциала*.

Скорость перемещения иона между электродами пропорциональна градиенту потенциала.

Абсолютной скоростью v_{ABC} называется скорость движения иона v (см/сек) в электрическом поле при градиенте потенциала, равном единице $\frac{E}{l} = 1$, следовательно,

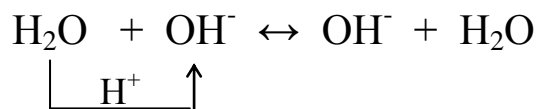
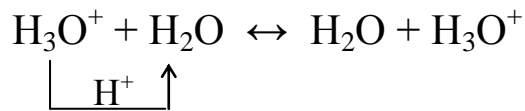
$$v_{ABC} = \frac{vI}{E} [\text{см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}]. \quad (7.25)$$

Скорость движения иона определяется величиной его заряда, размером иона, степенью гидратации, свойствами растворителя, температурой раствора и т.д.

Чем сильнее гидрирован ион, тем медленнее он движется, поэтому однозарядные ионы движутся быстрее, чем многозарядные, так как гидратация последних выше.

Для ионов с одинаковым зарядом степень гидратации уменьшается с увеличением радиуса ионов, поэтому скорость движения иона возрастает.

Абсолютные скорости движения ионов в растворах невелики, они во много раз меньше скорости движения молекул в газообразной среде. Это объясняется гидратацией ионов и сопротивлением раствора. Ионы водорода и гидроксила движутся быстрее, чем другие ионы. Это связано с тем, что перенос заряда ионами водорода и гидроксила происходит в результате обмена между ионами гидроксония и молекулами воды, а также между молекулами воды и ионами гидроксила по следующей схеме:



В связи с этим растворы кислот и щелочей имеют более высокую электропроводность сравнительно с растворами солей.

Влияние температуры на скорость движения ионов очень существенно, ее повышение на 1°C ускоряет скорость движения ионов примерно на 1,5–3%.

Поскольку скорости движения катионов и анионов обычно не одинаковы, то введены величины, определяющие долю электричества, переносимую ионами одного вида. Эти величины называются числами переноса, обозначаются t_+ и t_- и определяются следующими соотношениями:

$$t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}; \quad t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}, \quad (7.26)$$

где v_+ и v_- – абсолютные скорости движения катиона и аниона соответственно.

Следовательно, количество электричества, перенесенное ионами данного знака, пропорционально скорости этих ионов.

7.4.3. Удельная электропроводимость

Электропроводимость раствора, как уже было сказано, есть величина, обратная сопротивлению, т.е. $L = \frac{1}{R}$ [ом⁻¹]. Тогда из формулы сопротивления можно вывести, что

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l}. \quad (7.27)$$

Величина, обратная удельному сопротивлению ρ , называется удельной электропроводимостью и обозначается через χ (каппа):

$$\chi = \frac{1}{\rho} \text{ [ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}\text{]}.$$

Удельная электропроводимость представляет собой электропроводимость столбика вещества длиной 1 см с сечением 1 см², или это электропроводимость столбика жидкости, заключенного между электродами с поперечным сечением 1 см² и расстоянием между ними 1 см (рис. 7.2).

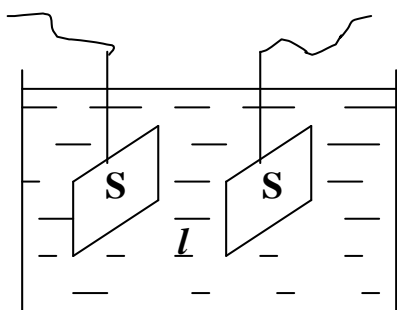


Рисунок 7.2 – Электропроводящий слой жидкости

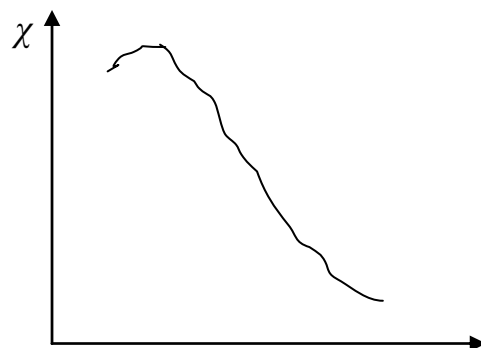


Рисунок 7.3 – Зависимость $1/C$ удельной электропроводимости от разбавления

Величина удельной электропроводимости в значительной степени определяется скоростью движения ионов. Последняя, как было показано, зависит от природы иона, степени его гидратации, величины заряда, температуры, вязкости раствора и т.д. Следовательно, все эти факторы влияют также и на величину удельной электропроводимости.

Так, удельная электропроводимость 0,1 М раствора КС1 при 30°C вдвое больше, чем при 0°C. Изменение концентрации также отражается на величине удельной электропроводимости (рис. 7.3). При

разбавлении концентрированных растворов величина удельной электропроводимости сначала увеличивается за счет резкого повышения степени диссоциации (для слабых электролитов) или уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия (для сильных электролитов), а затем постепенно уменьшается, так как уменьшается число ионов в единице объема.

7.4.4. Эквивалентная электропроводимость

Для сравнения проводимости растворов различных электролитов введена величина, называемая *эквивалентной электропроводимостью*.

Это электропроводимость раствора, содержащего 1 г-экв электролита, помещенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см. Она определяется следующим соотношением:

$$\lambda_V = \chi V, \quad (7.28)$$

где χ – удельная электропроводимость;

V – объем раствора, см³, содержащий 1 г-экв электролита, величина, обратная концентрации c , г-экв/л, называемая разведением (или разбавлением) раствора.

Эквивалентная электропроводимость равна удельной электропроводимости (электропроводимости 1 см³ раствора), умноженной на объем раствора, содержащий 1 г-экв электролита. Если объем раствора выразить в см³ и если $V=1/c$, то выражение принимает вид:

$$\lambda_V = \frac{\chi \cdot 1000}{c}; \quad [\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}]. \quad (7.29)$$

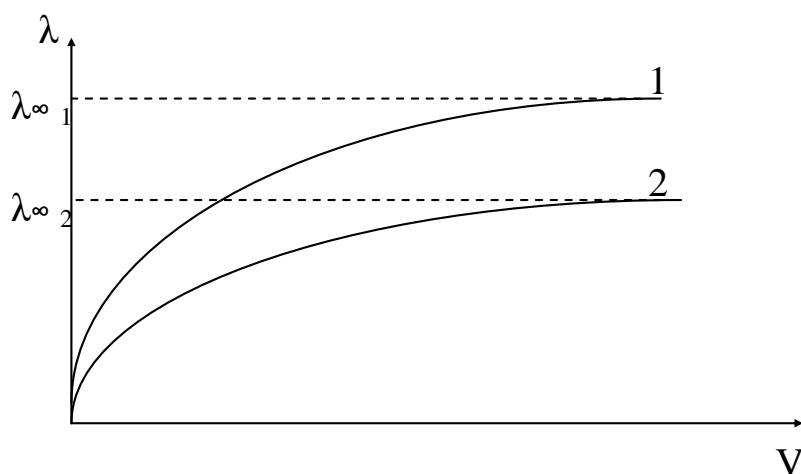


Рисунок 7.4 – Зависимость эквивалентной электропроводимости от разбавления:
1 – для слабого электролита; 2 – для сильного электролита

Эквивалентная электропроводимость зависит от тех же факторов, что и удельная, но, так как в этом случае измеряется электропроводимость всего раствора, зависимость от концентрации раствора будет иная.

При разбавлении раствора электролита эквивалентная электропроводимость увеличивается, достигая предельного значения при бесконечном разбавлении (рис. 7.4).

Это предельное значение называется электропроводимостью при бесконечном разбавлении, обозначается λ_{∞} , зависит только от скорости движения ионов и является величиной, характерной для каждого электролита.

Для слабых электролитов увеличение эквивалентной электропроводимости связано с увеличением степени диссоциации электролита, что приводит к увеличению количества ионов в растворе. Следовательно, эквивалентная электропроводимость λ_V пропорциональна степени диссоциации α : $\lambda_V = K \alpha$ (K – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы электролита). При бесконечном разбавлении раствора степень диссоциации становится равной 1. Тогда $\lambda_{\infty} = K_{\alpha} = K$.

Подставив λ_{∞} вместо K в выражение для λ_V , получим

$$\lambda_V = \lambda_{\infty} \cdot \alpha \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{\lambda_V}{\lambda_{\infty}}, \quad (7.30)$$

где λ_V – эквивалентная электропроводимость при данном разбавлении;
 λ_{∞} – эквивалентная электропроводимость при бесконечном разбавлении.

Для сильных электролитов увеличение эквивалентной электропроводимости связано с уменьшением межйонного взаимодействия и увеличением скорости движения ионов. В этом случае

$$\lambda_V = \lambda_{\infty} f_{\lambda}, \quad (7.31)$$

где f_{λ} – коэффициент электропроводимости, величина, показывающая зависимость между скоростью движения ионов и межйонным взаимодействием.

Изучая эквивалентную электропроводимость различных электролитов при бесконечном разбавлении, Ф. Кольрауш показал, что катионы и анионы проводят электричество независимо друг от друга, так как в этом случае взаимодействие между ионами почти полностью отсутствует. В этом случае λ_{∞} будет определяться суммой электропроводимостей катионов и анионов (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+} + \lambda_{-}, \quad (7.32)$$

где λ_+ и λ_- называются ионными электропроводимостями или подвижностями ионов.

Они соответственно пропорциональны абсолютным скоростям движения ионов:

$$\lambda_+ = F v_+; \quad \lambda_- = F v_-, \quad (7.33)$$

где F – число Фарадея, равное 96500 кулонам.

Тогда, подставляя (7.33) в (7.32), получим

$$\lambda_\infty = F v_+ + F v_- = F(v_+ + v_-). \quad (7.34)$$

Подвижность ионов зависит от температуры и природы ионов. Изучение электропроводимости растворов имеет большое практическое значение и позволяет решать ряд задач.

Методом измерения электропроводимости можно определить степень диссоциации и константу диссоциации слабого электролита, величину произведения растворимости труднорастворимого электролита, проводить титрование мутных или сильноокрашенных соединений (кондуктометрическое титрование).

Большое значение имеет электропроводимость для биологических процессов.

Ткани живого организма обладают электропроводимостью, причем для разных тканей и биологических жидкостей ее величина различна. Хорошо проводят ток лимфа, кровь, спинномозговая жидкость, мышцы, подкожная клетчатка. Значительно менее электропроводимы легкие, сердце, печень и особенно жировая ткань, нервная, костная. Роговой слой кожи почти не проводит электрический ток.

Основываясь на явлении электропроводимости в тканях и биологических жидкостях, можно вводить лекарства в организм с поверхности кожи или слизистую ткань в виде ионов. Этот метод лечения называется *ионофорезом*. При наложении электродов на различные участки тела в организме начинается движение ионов. К аноду движутся отрицательно заряженные ионы и коллоидные частицы, к катоду идут положительно заряженные частицы, ионы H^+ , Na^+ , K^+ . Вследствие этого под катодом увеличивается концентрация этих ионов, они разрыхляют клеточные оболочки и увеличивают их проницаемость. В результате в клетки и ткани проникают различные лекарственные препараты, наносимые на кожу.

7.5. Электродные процессы и электродвижущие силы

7.5.1. Возникновение электродного потенциала

При погружении металла в воду или другой полярный растворитель на металле возникает отрицательный заряд, а в растворе положительный, то есть возникает разность потенциалов на границе «металл–раствор». Появление этой разности потенциалов объясняется следующим образом. Все металлы имеют кристаллическую решетку, в узлах которой находятся ион-атомы с обобществленными валентными электронами, полусвязанными с атомами металла. Полярные молекулы воды гидратируют поверхностные ион-атомы, в результате чего они могут переходить в раствор (рис. 7.5).

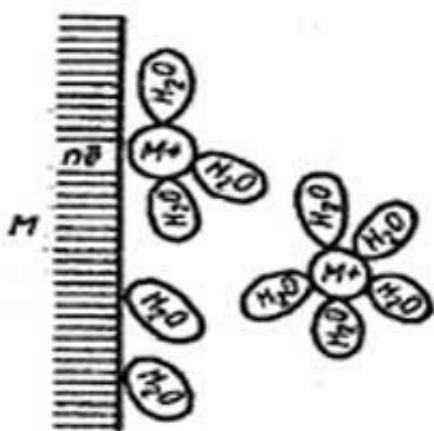


Рисунок 7.5 – Схема возникновения двойного электрического слоя

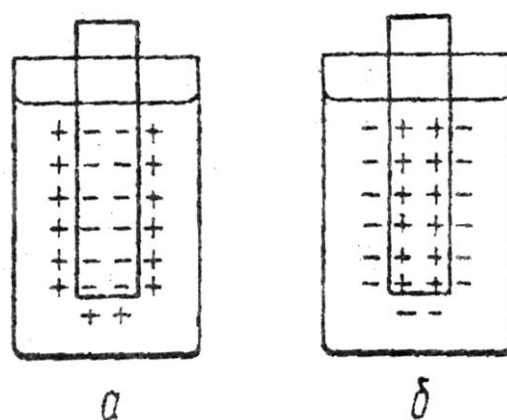


Рисунок 7.6 – Двойной электрический слой

В кристаллической решетке металла после ухода иона остаются его валентные электроны ne , придающие металлу отрицательный заряд. От отрицательно заряженного металла катионы отрываются труднее, появляется возможность перехода катиона из раствора на металл, в результате чего устанавливается динамическое равновесие:



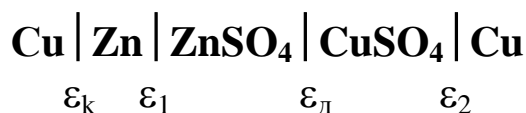
где M – атом металла;
 e – электрон;
 n – число электронов.

Между катионами раствора и отрицательным зарядом металла возникает электростатическое притяжение. Образуется двойной электрический слой. Если же в растворе уже находятся ионы металла, то на электроде может возникнуть положительный заряд (рис. 7.6).

Разность потенциалов между раствором и металлом, погруженным в раствор, называется электродным потенциалом. Величина

электродного потенциала (E) зависит от энергии кристаллической решетки и энергии гидратации.

Взяв два металла с различной способностью посылать свои ионы в раствор, можно получить гальваническую пару, генерирующую постоянный ток.



Вертикальными линиями обозначены поверхности раздела, где возникают скачки потенциала. Электродвижущая сила (э.д.с.) гальванического элемента равна алгебраической сумме скачков потенциала:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_k + \varepsilon_d, \quad (7.35)$$

где ε_1 и ε_2 – скачки потенциала на границе металл/раствор и раствор/металл;

ε_k – скачок контактного потенциала;

ε_d – скачок диффузного потенциала (возникает за счет разной скорости движения ионов, проходящих через границу раствора).

Цинк обладает значительной способностью посылать свои ионы в раствор, в результате чего цинковая пластинка заряжается отрицательно. Медь в раствор своей соли практически ионы не посылает, в результате чего ионы из раствора будут переходить на медную пластинку, заряжая ее положительно. Если же электроды замкнуть, то поток электронов устремится от цинка к меди:



При этом цинковый электрод растворяется, а на медном электроде восстанавливаются катионы меди из раствора:



В связи с тем, что в растворах меняется концентрация меди и цинка, а концентрация ионов SO_4^{2-} остается той же, раствор приобретает различный заряд. Раствор сульфата меди имеет более отрицательный заряд. Для выравнивания заряженности растворов путем перехода ионов служит пористая перегородка M – солевой мостик. В рассматриваемом случае сульфат-ионы будут диффундировать из раствора соли меди в раствор соли цинка (рис.7.7).

Максимальная работа для превращения 1 моль вещества, совершаемая в гальваническом элементе по закону Фарадея, равна:

$$A_{\text{макс.}} = n F E, \quad (7.36)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции;
 F – число Фарадея (96500 кулонов);
 E – ЭДС элемента.

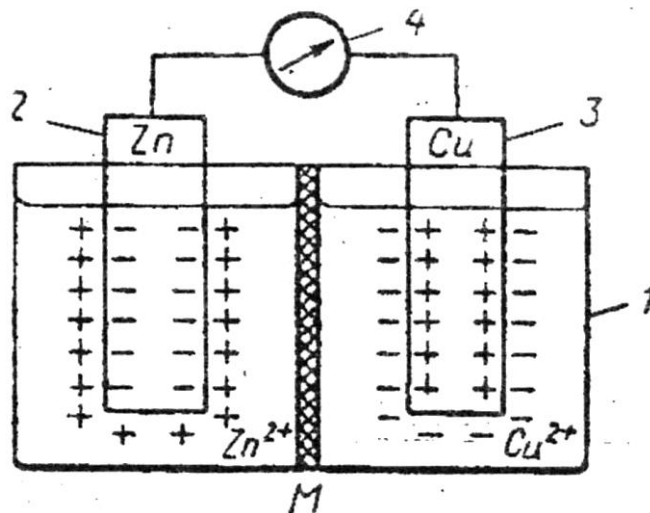


Рисунок 7.7 – Схема гальванического элемента Якоби:
 1 – сосуд с растворами солей, разделённый полупроницаемой перегородкой M ; 2 и 3 – цинковый и медный электроды; 4 – гальванометр

Максимальная работа при стандартных условиях, как известно из термодинамики, равна изменению стандартного изобарного потенциала ΔG , тогда, приравняв уравнение (2.51) и (7.36), получим:

$$nFE = RT \ln K_p, \quad (7.37)$$

где K_p – константа равновесия.

Подставив числовые значения $R=8,314$ Дж/моль·К, $T=298$ К, $F=96500$ кулон и перейдя к десятичному логарифму, преобразовав, получим:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg K_p. \quad (7.38)$$

При активности веществ, участвующих в реакции, равной единице $E=E^0$ и

$$E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_p. \quad (7.39)$$

Если активность (концентрация) веществ не равна единице, тогда ЭДС определяется по формуле Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C, \quad (7.40)$$

где C – концентрация соли в растворе.

7.5.2. Ряд напряжений

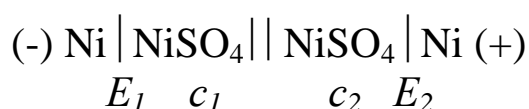
Значения стандартных потенциалов металлов, расположенных в порядке их возрастания, образуют ряд напряжений. Величины стандартных потенциалов металлов приведены в справочных таблицах.

Из ряда напряжений вытекает, что каждый металл будет вытеснять все следующие за ним металлы из водного раствора их солей.

7.5.3. Типы гальванических цепей

Гальваническая цепь, состоящая из двух различных металлов, находящихся в контакте с растворами солей, имеющих общие катионы, называется химической цепью.

Разность потенциалов может возникнуть между электродами из одного металла, если они будут находиться в растворах своих солей с разной концентрацией. Такие цепи называются **концентрационными**:



Причем $c_2 > c_1$.

Для расчета ЭДС элемента надо из значения потенциала более положительного вычесть значение потенциала более отрицательного:

$$E_{\text{к.э.}} = E_2 - E_1. \quad (7.41)$$

Тогда в указанном случае будет

$$E_2 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_2; \quad E_1 = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_1,$$

и, подставив в уравнение (7.41), получим

$$E_{\text{э.г.}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_2 - E^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_2}{C_1}. \quad (7.42)$$

Из рассмотрения концентрационной цепи следует определение диффузионного потенциала: диффузионным потенциалом называется разность потенциалов, возникающая на границе раздела двух растворов разных концентраций одного и того же вещества или растворов различных веществ.

Укажем еще один тип гальванических элементов, основанный на окислительно-восстановительном потенциале.

В таком гальваническом элементе инертные электроды (Pt или Au) помещены в растворы солей одного металла в разных степенях окисления, например, Fe^{2+} и Fe^{3+} и Sn^{2+} и Sn^{4+} . В полуэлементе с ио-

нами железа возможна реакция $Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$, а в полуэлементе с ионами олова $Sn^{4+} + e \leftrightarrow Sn^{2+}$. Таким образом, в данном гальваническом элементе идет восстановление железа и окисление олова:



В этом случае поток электронов с электрода, опущенного в смесь ионов олова, по проводнику внешней цепи пойдет к электроду, находящемуся в смеси ионов железа.

Потенциал каждого отдельного электрода в этом случае может быть измерен по отношению к нормальному водородному полуэлементу, а также вычислен из уравнения:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (7.43)$$

где: E^0 – стандартный окислительно-восстановительный потенциал;

n – число электронов, необходимое для восстановления;

$[Ox]$ – концентрация более окисленного вещества;

$[Red]$ – концентрация более восстановленного вещества.

Так, потенциал перехода ионов железа рассчитывается по формуле:

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0 + \frac{0.059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

а потенциал ионов олова:

$$E_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = E_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]},$$

а ЭДС такой цепи:

$$E_{цены} = E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} - E_{Sn^{2+}/Sn^{4+}}.$$

Если концентрации окисленных и восстановленных форм каждого металла в данном случае равны, то ЭДС такой системы

$$E = E_{Fe}^0 - E_{Sn}^0 = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ в}$$

Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для ряда пар представлены в справочных таблицах.

7.5.4. Обратимые и необратимые электроды.

Классификация электродов

Обратимо работающие элементы – это такие элементы, в которых после размыкания цепи на каждом электроде устанавливается равновесие. В обратимом элементе реакцию можно прекратить, присоединив к нему внешний источник тока с таким же значением ЭДС, но противоположного направления. Если увеличить ЭДС внешнего источника тока на малую величину, то реакция пойдет в обратном направлении.

Если после размыкания цепи процесс на электродах продолжается, а при изменении направления электрического тока протекают другие реакции, не обратные друг другу, то элемент является необратимым. Рассмотренный ранее в качестве примера элемент Якоби, является обратимым (рис. 7.7). При изменении направления тока реакция $Zn + Cu^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+} + Cu^0$ меняет направление. Электрод $Cu^0 | CuSO_4$ является обратимым.

Электроды первого рода. К электродам первого рода относят металлические электроды, обратимые относительно катионов, и металлоиды, обратимые относительно анионов. Обратимость электрода относительно тех или других ионов означает зависимость его потенциала от концентрации данных ионов. Электродный потенциал их определяется уравнением (7.40) и зависит только от концентрации (активности) одного вида ионов металла.

К электродам первого рода относятся также газовые электроды, которые могут быть обратимы по отношению к катиону или аниону. Типичным примером газового электрода является водородный электрод $(Pt) H_2 | H^+$.

Электроды второго рода. Электроды второго рода состоят из металла, труднорастворимой соли этого металла и второго соединения, хорошо растворимого и с тем же анионом, что и первое соединение. Условно такие электроды можно обозначить $M | MA | A^{z-}$. Представителями электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды.

Редокс-электроды. Окислительно-восстановительными электродами условно принято называть такие электроды, металл которых не принимает участие в окислительно-восстановительной реакции, а является только переносчиком электронов, процесс же окисления-восстановления протекает между ионами, находящимися в растворе. Схему электрода и уравнение потенциалоопределяющего процесса записывают в виде



где O_x и Red – условные обозначение окисленной и восстановленной форм вещества.

Наиболее широко применяемым редокс-электродом является хингидронный электрод.

Классификация электродов по принципу их применения. По принципу применения электроды делят на индикаторные и электроды сравнения. Индикаторными называют электроды, потенциал которых однозначно меняется с изменением концентрации определяемых ио-

нов. К ним прежде всего относятся электроды первого рода. Электродами сравнения называют такие электроды, потенциал которых известен, точно воспроизводим и не зависит от концентрации определяемых ионов, т.е. остается постоянным во время измерений. К электродам сравнения относят стандартный водородный электрод и электроды второго рода.

7.5.5. Практическое применение электрохимических методов

Рассчитав или измерив ЭДС гальванического элемента, можно определить изменение энергии Гиббса по уравнению $-\Delta G_r = zFE$, т.е. оценить максимальную полезную работу.

Наиболее широкое применение имеет потенциометрическое титрование. Потенциометрическим титрованием называют метод определения концентрации или количества вещества по потенциометрическим кривым титрования, которые получают многократным измерением ЭДС цепи после каждого прибавления порции титранта к титруемому раствору, находящемуся в гальваническом элементе, состоящем из индикаторного электрода и электрода сравнения. Цель титрования заключается в добавлении титранта в количестве, химически эквивалентном количеству реагирующего с ним вещества. Потенциометрическое титрование может быть основано на реакциях нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования, осаждения. Типом протекающей реакции определяется и выбор индикаторного электрода.

Контрольные вопросы к разделу

1. Свойства растворов электролитов. Отступление от законов Рауля и Вант-Гоффа.
2. Основы теории электролитической диссоциации Аррениуса и теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля.
3. Движение ионов в электрическом поле. Скорость движения ионов.
4. Удельная и эквивалентная электропроводимости.
5. Электродные процессы и электродвижущие силы.
6. Возникновение электродного потенциала. Ряд напряжений.
7. Типы гальванических цепей.
8. Обратимые и необратимые электроды. Классификация электродов.

ГЛАВА 8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

8.1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия

К поверхностным явлениям относят те эффекты и особенности поведения веществ, которые наблюдаются на поверхности раздела фаз. Причиной поверхностных явлений служит особое состояние молекул в слоях жидкостей и твердых тел, непосредственно прилегающих к поверхностям раздела. Эти слои резко отличаются по многим физико-химическим характеристикам (удельной энергии, плотности, вязкости, электрической проводимости и др.) от свойств фаз в глубине их объема. Отличия связаны с определенной ориентацией молекул в поверхностных слоях и иным энергетическим состоянием их в сравнении с молекулами в объеме. Кроме того, в многокомпонентных системах состав поверхностного слоя, как правило, не совпадает с составом объемных фаз. Особенности поверхностных слоев обусловлены наличием избытка поверхностной энергии.

Свойства поверхности раздела тем сильнее влияют на поведение системы в целом, чем больше удельная поверхность системы.

Твердые тела и жидкости обладают поверхностями раздела с соседними фазами. Как уже было сказано выше, состояние молекул вещества в объеме фаз и в поверхностном слое не одинаково. Основное различие состоит в том, что поверхностный слой, молекул твердого тела или жидкости обладает избытком энергии Гиббса в сравнении с молекулами объемной фазы. Наличие поверхностной энергии Гиббса обусловлено неполной компенсированностью межмолекулярных сил притяжения у молекул поверхностного слоя вследствие их слабого взаимодействия с граничащей фазой.

Рассмотрим действие молекулярных сил на молекулу в глубине и на поверхности жидкости двухфазной системы «жидкость – воздух» (рис. 8.1). Выделим молекулу А жидкости в объемной фазе и молекулу Б жидкости в поверхностном слое. Силы сцепления, действующие со стороны окружающих молекул на молекулу А, уравновешивают друг друга, их равнодействующая равна нулю. На молекулу Б, находящуюся на поверхности раздела «жидкость – воздух», со стороны граничащих фаз действуют силы разного значения, так как суммарные силы притяжения единицы объема жидкости много больше, чем единицы объема воздуха.

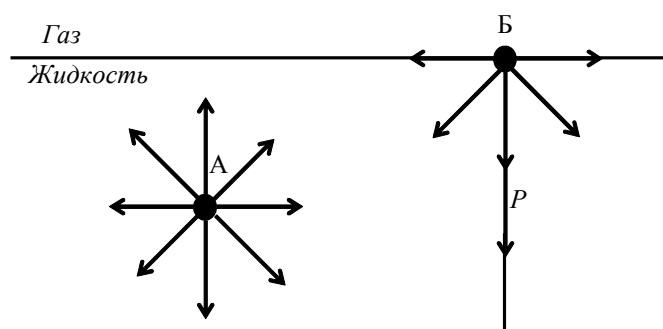


Рисунок 8.1 – Силы, действующие на молекулу жидкости в объеме и на поверхности

Равнодействующая P сил у молекул Б направлена вниз перпендикулярно поверхности жидкости. Под влиянием таких некомпенсированных сил находятся все молекулы поверхностного слоя жидкости.

Притяжением со стороны молекул воздуха можно пренебречь и считать, что сила притяжения поверхностных молекул жидкости, занимающих площадь в 1 м^2 , молекулами глубинных слоев равна внутреннему давлению данной жидкости.

Под внутренним давлением жидкости понимают силу притяжения между молекулами жидкости в ее объеме.

Силы притяжения, равные внутреннему давлению, втягивают молекулы жидкости с поверхности в глубь объема, уменьшая площадь поверхности до минимально возможной при данных условиях. Этим объясняется шарообразная форма мелких капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях, туманах и т.д.

Для увеличения поверхности жидкости нужно преодолеть силу внутреннего давления и совершить определенную механическую работу. Если увеличение поверхности производится при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермический процесс) или при постоянных объеме и температуре (изохорно-изотермический процесс), то оно сопровождается увеличением поверхностной энергии системы (энергии Гиббса и Гельмгольца).

Бесконечно малое изменение поверхностной энергии Гиббса с изменением величины поверхности при постоянных p и T равно

$$dG = \sigma \cdot dS, \text{ или } \sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, p, n_i}, \quad (8.1)$$

где dS – бесконечно малое изменение поверхности;

σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Таким образом, *поверхностное натяжение можно представить как частную производную от энергии Гиббса по величине межфазной поверхности при $p=const$ и $T=const$ и постоянных числах молей компонентов.*

Коэффициент поверхностного натяжения, или просто поверхностное натяжение, является важной характеристикой любой жидкости. Физический смысл поверхностного натяжения имеет два выражения:

- 1) σ равна работе, затраченной на образование единицы поверхности и измеряется в Дж/м²;
- 2) σ – это сила, действующая на поверхности по касательной к ней и стремящаяся сократить свободную поверхность тела до наименьших возможных пределов при данном объеме, в этом случае она измеряется в Н/м.

Поверхностная энергия, а следовательно, и поверхностное натяжение зависят от температуры, природы граничащих сред, природы и концентрации растворенных веществ.

С повышением температуры значение σ индивидуальных жидкостей на границе с воздухом линейно уменьшается.

8.2. Сорбционные явления

8.2.1. Сорбция. Виды сорбции

Все поверхностные явления можно разделить на физические и химические. К физическим поверхностным явлениям относятся явления, связанные с избытком свободной энергии в поверхностном слое, такие, как поверхностное натяжение, коагуляция, агрегация, измельчение твердых тел и жидкостей с образованием сильно развитой поверхности множества мелких частиц или капелек.

К химическим поверхностным явлениям относятся явления, связанные с изменением химического состава поверхностного слоя. К ним относятся прежде всего различные сорбционные явления, связанные с концентрированием в поверхностном слое поверхностно-активного вещества, что приводит в конечном счете к понижению свободной поверхностной энергии.

Явление поглощения газов, паров, растворенных веществ твердыми телами и растворенными жидкостями называют сорбцией.

Обычно различают следующие виды сорбции:

1. **Адсорбция** – концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. Вещество, на поверхности которого

происходит адсорбция, называется адсорбентом, а вещество, которое адсорбируется из объема фазы – адсорбатом.

2. **Абсорбция** – объемное поглощение вещества газа или жидкости жидкостью или твердым телом. Этот процесс состоит в проникновении молекул газа в массу сорбента и заканчивается образованием твердого или жидкого раствора. Распространение молекул газа в твердой или жидкой фазе происходит главным образом путем диффузии. Повышение температуры ускоряет ход абсорбции.
3. **Капиллярная конденсация** – образование жидкой фазы в капиллярах и порах поглотителя (сорбента).
4. **Хемосорбция** – поглощение газов, паров, жидкостей твердыми или жидкими поглотителями, сопровождающееся образованием поверхностных химических соединений.

Адсорбцию подразделяют на физическую и химическую, имея в виду природу адсорбционных сил. Так, при физической адсорбции не происходит перехода электронов от адсорбата к адсорбенту, а при химической происходит; при этом происходит образование нового поверхностного соединения. Различна и природа сил, вызывающих физическую и химическую адсорбцию. В случае физической адсорбции – это силы Ван-дер-Ваальса, или силы межмолекулярного взаимодействия, действующие между незаряженными молекулами; энергия этих сил мала. В случае хемосорбции действуют химические силы (ионные или ковалентные), энергия которых значительна. В силу этого теплота физической адсорбции составляет обычно не более 42 кДж/моль, в случае хемосорбции теплота адсорбции значительно больше (от 40 до 400-1200 кДж/моль). Физически адсорбированное вещество легко десорбируется без изменения своей природы, в то время как химически адсорбированное вещество требует значительной энергии десорбции, причем часто природа десорбированного вещества отличается.

Количество адсорбированного вещества можно определить, если экспериментально найти давление газа или концентрацию адсорбата до и после адсорбции.

Если в объеме V находится n_0 моль адсорбата и в этот объем ввели m г адсорбента с площадью S см², и если после адсорбции в сосуде осталось n моль адсорбата, то адсорбцию Γ можно выразить:

$$\Gamma = \frac{n_0 - n}{S}, \text{ моль/см}^2, \quad (8.2)$$

или

$$\Gamma = \frac{n_0 - n}{m}, \text{ моль/г.} \quad (8.3)$$

В 1878 г Гиббс установил зависимость между поверхностным избытком растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения, называемым уравнением изотермы Гиббса

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln a} = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}, \quad (8.4)$$

где $d\sigma$ – изменение поверхностного натяжения;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

a – активность адсорбируемого вещества.

При малых концентрациях адсорбирующегося вещества активность в уравнении (8.4) можно заменить на концентрацию c и уравнение примет вид

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (8.5)$$

Уравнение Гиббса позволяет определить величину адсорбции по уменьшению величины σ , вызванной изменением концентрации раствора.

С точки зрения термодинамики, уравнение изотерм адсорбции Гиббса универсально и применимо к границам раздела любых фаз. Однако область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, у которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т.е. системами «жидкость – газ» и «жидкость – жидкость». Рассчитанные по этому уравнению значения Γ наиболее близко совпадают со значениями, найденными другими методами, в области разбавленных растворов.

Кроме того, уравнения (8.4) и (8.5) показывают, что увеличение температуры приводит к уменьшению величины адсорбции.

Наиболее часто адсорбцию характеризуют зависимостью количества адсорбированного вещества от давления (концентрации) газа (раствора) при постоянной температуре – изотермами адсорбции.

8.2.2. Изотермы адсорбции

Изотерма адсорбции Фрейндлиха. Наиболее распространенным уравнением изотермы адсорбции является эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$\Gamma = a \cdot P^{\frac{1}{n}}, \quad \text{или} \quad \Gamma = a \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (8.6)$$

где a и $1/n$ – константы;

P – давление газа;

C – концентрация растворенного вещества.

Значение a характеризует адсорбцию при единичном значении P или C и колеблется в широких пределах. Величина $1/n$ – адсорбционный показатель, его значения лежат в пределах $0,2 \div 1$ для газов и $0,1 \div 0,5$ для растворов, и зависит от природы адсорбата и температуры. С повышением температуры константа a уменьшается, а $1/n$ увеличивается.

Уравнение Фрейндлиха описывает адсорбцию газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов.

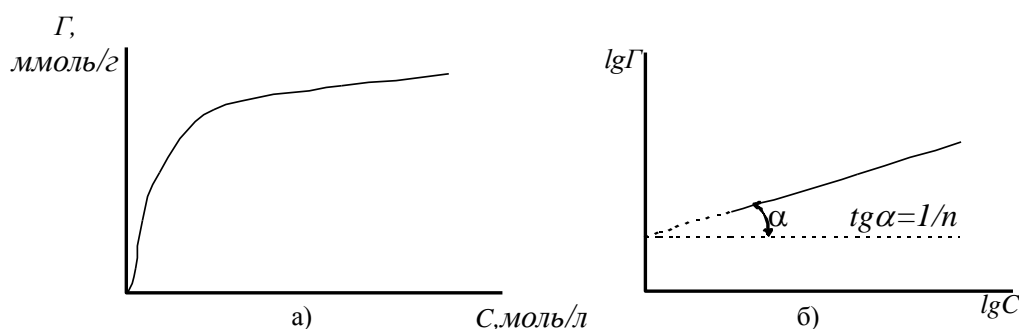


Рисунок 8.2 – Изотерма адсорбции Фрейндлиха (а), она же в логарифмических координатах (б)

Константы a и n легко находят графически, спрямляя кривую $\Gamma = f(C)$ в координатах $\lg \Gamma - \lg C$. Действительно, логарифмируя уравнение адсорбции, получим:

$$\lg \Gamma = \lg a + \frac{1}{n} \lg C. \quad (8.7)$$

Откуда найдем $\lg a$ как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, и $1/n$ как тангенс угла наклона прямой (рис. 8.2).

Подставив найденные значения a и $1/n$, вычисляют по уравнению (8.4) величины адсорбции Γ для заданной области концентраций. В тех случаях, когда достигается предел адсорбции, уравнение Фрейндлиха неприменимо. Наиболее близкое совпадение экспери-

ментальных и расчетных данных имеет место лишь при средних давлениях и концентрациях адсорбата.

Изотерма адсорбции Ленгмюра. В 1915 г. И. Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции. Уравнение адсорбции Ленгмюра справедливо для широкого интервала концентраций и для границ раздела, как подвижных (ж–г, ж–ж), так и твердых (т–г, т–ж).

Вывод уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра для твердых адсорбентов базируется на ряде исходных предпосылок:

1. Адсорбция вызывается валентными силами.
2. Адсорбция происходит на активных центрах поверхности.
3. На одном активном центре может находиться одна молекула адсорбата.
4. Между адсорбированными молекулами и газовой фазой существует динамическое равновесие.
5. Взаимодействие в адсорбционном слое отсутствует.

В результате такой адсорбции образуется мономолекулярный слой адсорбированных молекул.

Уравнение Лэнгмюра для газа имеет вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bP}{1 + bP}, \quad (8.8)$$

где Γ_{∞} – максимальная адсорбция при полном заполнении поверхности монослоем;
 b – константа, численно равная отношению констант скоростей адсорбции и десорбции;
 P – давление газа.

Анализ уравнения Лэнгмюра показывает, что при малых значениях P (или C , если адсорбат – раствор) количество адсорбированного вещества пропорционально P , при больших значениях P величина адсорбции стремится к Γ_{∞} (рис. 8.3).

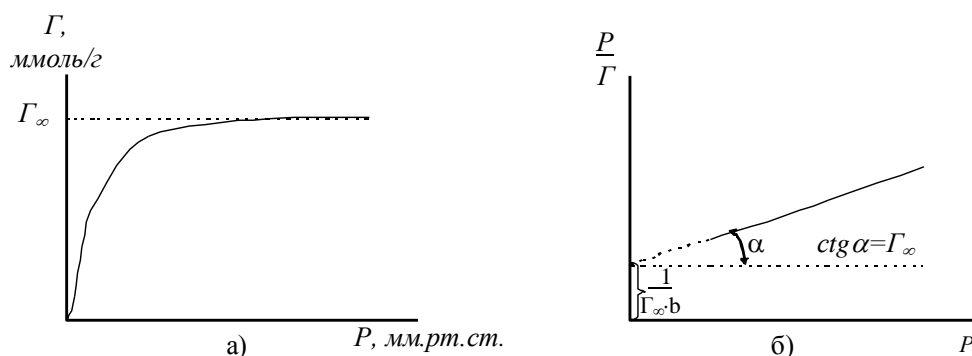


Рисунок 8.3 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра (а), преобразованная изотерма Лэнгмюра (б).

Характерным для изотермы адсорбции Лэнгмюра в отличие от изотермы Фрейндлиха является наличие области насыщения, которая характеризует полное заполнение поверхности адсорбента монослоем молекул, а константы b и Γ_{∞} имеют определенный физический смысл.

Для определения констант в уравнении Лэнгмюра последнее преобразуют к виду:

$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot P + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b} \quad (8.9)$$

В координатах P/Γ_{∞} и P уравнение имеет вид прямой. Котангенс угла наклона этой прямой определяет величину Γ_{∞} , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/(b\Gamma_{\infty})$ (рис. 8.3).

8.2.3. Ионообменная адсорбция

Сильные электролиты в отличие от недиссоциированных и слабодиссоциированных соединений адсорбируются в виде ионов. Адсорбция ионов в большинстве случаев происходит под действием химических сил.

Ионообменная адсорбция состоит в том, что практически нерастворимый адсорбент способен диссоциировать с поверхности и поглощать из раствора катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число катионов или анионов другого рода, имеющих меньшее сродство к данному адсорбенту.

Обмен частиц между фазами происходит под влиянием разности их химических потенциалов в жидкой и твердой фазах.

Сорбенты, способные к обмену ионов, называют *ионитами*. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Иониты, которые обмениваются с раствором катионами называются *катиониты*. *Аниониты* – отдают в раствор анионы, на место которых становятся анионы из раствора. Амфотерные иониты содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы. Эти иониты могут одновременно сорбировать из раствора катионы и анионы.

Широкое применение получили синтетические ионообменные смолы – высокомолекулярные нерастворимые соединения, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождать ионы в процессе электролитической диссоциации. Высвободившиеся ионы замещаются на другие присутствующие в растворе ионы, имеющие большое сродство к ионообменнику. Процесс ионного обмена обратим, и направление его зависит главным образом от концентраций обмениваемых ионов.

Основными достоинствами синтетических ионообменных смол как адсорбентов являются их большая обменная емкость, химическая стойкость и механическая прочность, разнообразие кислотно-основных свойств. Обменная емкость ионитов зависит главным образом от числа активных (ионогенных) групп в ионите, приходящихся на массу сухой смолы. Поэтому для данного ионита емкость постоянна.

Обменную емкость ионита выражают в молях или миллимолях извлекаемого из раствора ионов в расчете на единицу массы сухого ионита.

8.2.4. Теплоты адсорбции

Процесс адсорбции, как правило, экзотермичен, в связи с тем, что процесс адсорбции связан с уменьшением свободной поверхностной энергии.

Для определения количества теплоты, выделяемого при адсорбции, обычно используют косвенные, экспериментальные методы.

При адсорбции газов или паров твердыми адсорбентами теплоту адсорбции определяют, построив изотермы адсорбции при разных температурах (рис. 8.4).

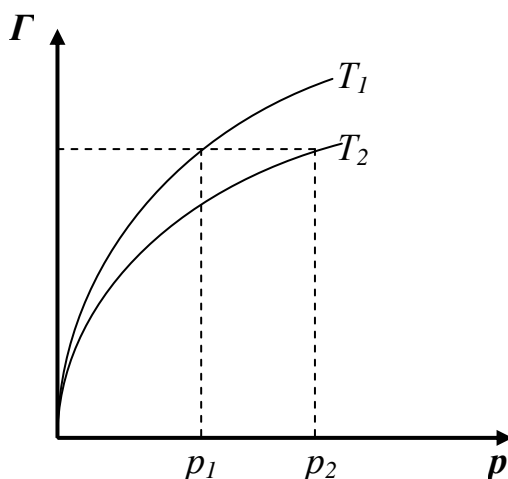


Рисунок 8.4 – Вычисление теплоты адсорбции по двум изотермам

Определив по графику значение p_1 и p_2 , тепловой эффект определяют по формуле

$$q_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (8.10)$$

Уравнение (8.10) аналогично уравнению Клаузиуса-Клайперона

(4.9), что свидетельствует о *жидком состоянии* адсорбционного слоя. В настоящее время установлено, что при адсорбции паров поверхностный слой адсорбата представляет собой жидкость, обладающую особыми свойствами.

Исходя из вышесказанного, теплота адсорбции при сорбции паров твердыми адсорбентами состоит из конденсации пара в обычную жидкость (q_L) и взаимодействия этой жидкости с адсорбентом, превращения ее в "необычную" жидкость в силовом поле твердой фазы, т.е. смачивание (q_x)

$$q_a = q_L + q_x. \quad (8.11)$$

Необходимо отметить, что в уравнении (8.10) поправка на уравнение (8.11) уже учтена.

При адсорбции из водных растворов твердыми адсорбентами теплота конденсации пара в жидкость отсутствует, и $q_a = q_x$. Теплоту адсорбции в данном случае также находят, исходя из экспериментальных данных (рис. 8.4).

8.3. Поверхностно-активные вещества

Поверхностное натяжение воды при 25°C равно $71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Его можно уменьшить или увеличить, растворяя в воде некоторые вещества.

Вещества, при растворении которых понижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Способность данного вещества понижать поверхностное натяжение данной границы раздела фаз называют поверхностной активностью.

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) являются органические соединения, в молекулы которых входят одновременно и полярная группа (например, OH, COOH, NH₂) и неполярная углеводородная цепь. Примерами таких соединений могут служить одноосновные жирные карбоновые кислоты и одноатомные спирты.

Молекулы ПАВ называются *дифильными* – обладают сродством и к полярной, и к неполярной фазам. Молекулы ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз (вода–воздух), погружаясь полярной группой в воду, а неполярными углеводородными цепями – в воздух. Концентрируясь на поверхности раздела фаз, дифильные мо-

лекулы покрывают поверхность раствора слоем толщиной в одну молекулу; поверхностное натяжение воды при этом уменьшается, так как любое ПАВ обладает значительно меньшим поверхностным натяжением, чем чистая вода.

В 1909 г. Шишковский опытным путем вывел зависимость поверхностного натяжения от концентрации предельных жирных кислот в растворе:

$$\sigma_0 - \sigma = a \ln (bc + 1), \quad (8.12)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды;

σ – поверхностное натяжение раствора с концентрацией c .

Константы a и b в уравнении Шишковского непосредственно связаны с константами в уравнении Лэнгмюра (8.8): a – постоянная для всего гомологического ряда и равна $\Gamma_{\infty} RT$, b изменяется в гомологическом ряду, увеличиваясь при переходе к каждому высшему гомологу в 3–3,5 раза. Поверхностная активность вещества, или его способность понижать поверхностное натяжение, также увеличивается при переходе к каждому высшему гомологу в 3–3,5 раза. Эта зависимость была установлена и сформулирована как **эмпирическое правило Траубе**.

В противоположность ПАВ существуют поверхностно-неактивные вещества, например, сильные электролиты. Последние обычно не понижают, а несколько повышают поверхностное натяжение воды.

Поверхностное натяжение растворов электролитов, как правило, отличается от σ чистого растворителя, так как ионы в растворе хорошо гидратируются вследствие того, что энергия взаимодействия между молекулой воды и ионом больше, чем молекул воды с друг другом. И вследствие высокой энергии гидратации ионы интенсивно втягиваются в глубину раствора.

Поэтому в растворах электролитов пограничный слой толщиной в несколько молекулярных диаметров состоит преимущественно из молекул воды, а ионы солей содержатся в очень малой концентрации, попадая в поверхностный слой благодаря тепловому движению. Из-за такого состава поверхностного слоя при равновесном состоянии системы поверхностное натяжение раствора в сравнении с чистым растворителем незначительно выше. Увеличению σ способствует также усиление полярных свойств системы в целом. В связи с этим принято

считать растворы неэлектролитов *поверхностно-неактивными веществами*.

8.4. Явления на границе раздела фаз

8.4.1. Смачивание

Малая капля жидкости, помещенная на твердую поверхность, может принять разную форму: либо плоскую, либо близкую к сферической (рис. 8.5). В первом случае твердая поверхность не смачивается жидкостью, а во втором – смачивается.

По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания: 1) иммерсионное смачивание, имеющее место при полном погружении твердого тела в жидкость; в таком случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело; 2) контактное смачивание, которое протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой и газообразной (например, капля жидкости на твердой поверхности).

Смачивают твердую поверхность только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение данного твердого тела. Как правило, вода смачивает высокополярные минеральные вещества с ионной или полярной связью.

Твердые поверхности, смачиваемые водой, называются гидрофильными. Поверхности, на которых вода не растекается или образует тупой краевой угол, называют гидрофобными.

Гидрофобными являются сажа, парафины, жиры и многие другие органические соединения.

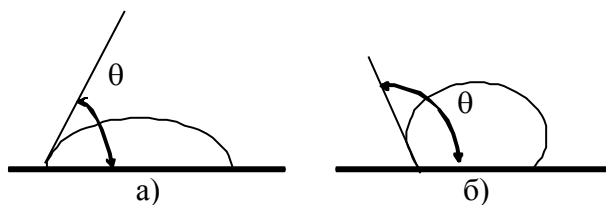


Рисунок 8.5 – Краевые углы смачивания

Количественной мерой смачиваемости твердой поверхности водой (мерой гидрофильности) является косинус краевого угла смачивания: $\cos \theta$ (рис. 8.5). Угол θ измеряют всегда в водной фазе. Для гидрофильных поверхностей $\theta < 90^\circ$ и $\cos \theta > 0$, то есть косинус краевого угла смачивания положителен. Для гидрофобных поверхностей $\theta > 90^\circ$ и $\cos \theta < 0$, т.е. косинус краевого угла смачивания отрицателен.

Природу твердой поверхности можно изменить и превратить гидрофильную поверхность в гидрофобную (провести процесс гид-

рофобизации). Для этого поверхность обрабатывают какой-нибудь жирной кислотой, в результате чего она становится гидрофобной.

Гидрофобные поверхности можно гидрофилизировать слоями ПАВ, добавляя их в водные растворы.

8.4.2. Когезия и адгезия

В гетерогенных системах различают межмолекулярные взаимодействия внутри фаз и между фазами. Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют *когезией*. Она определяет существование веществ в конденсированном состоянии и может быть обусловлена межмолекулярными и межатомными взаимодействиями различной природы.

Т.е. *когезией* называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы.

Межфазное взаимодействие, или взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы, называют *адгезией*. Адгезия обеспечивает между двумя телами соединение определенной прочности благодаря физическим или химическим межмолекулярным силам. Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами.

Процесс образования адгезионной связи обычно делят на две стадии. На первой, так называемой транспортной стадии, происходит перемещение молекул адгезива (клеящего вещества, связующего) к поверхности субстрата (тело, на которое наносится адгезив) и их определенное ориентирование в межфазном слое, в результате обеспечивается тесный контакт между молекулами и функциональными группами молекул адгезива и субстрата. Протеканию первой стадии процесса адгезии способствует повышение температуры и давления, а также перевод одной из фаз (обычно адгезива) в жидкое состояние с помощью растворения или плавления. Вторая стадия адгезии состоит в непосредственном взаимодействии адгезива и субстрата, которое может быть обусловлено различными силами – от ван-дер-ваальсовых до химических. Межмолекулярным взаимодействием контактирующих фаз завершается процесс адгезии, что соответствует минимальной межфазной (поверхностной) энергии. При склеивании твердых тел на этой стадии происходит затвердевание адгезива, которое трудно поддается количественному описанию.

Постадийное рассмотрение процесса адгезии позволяет сделать заключение, что между двумя жидкостями или жидкостью и твердым телом может быть достигнута максимально возможная адгезия, так как в этом случае обеспечивается полный контакт между поверхностями. Максимальная адгезия твердых тел практически недостижима из-за неровности их поверхностей. Различают несколько механизмов и теорий адгезии в зависимости от природы взаимодействующих тел и условий при которых протекает адгезия. *Механическая* адгезия осуществляется путем затекания в поры и трещины поверхности твердого тела жидкого адгезива, который затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твердым телом. Согласно *молекулярному (адсорбционному)* механизму адгезия протекает благодаря молекулярным ван-дер-ваальсовым силам и водородным связям. Для такой адгезии приложимо известное правило сходства вещества по полярности. Чем ближе по полярности адгезив и субстрат, тем более прочен контакт между ними. *Электрическая* теория связывает адгезию с возникновением двойного электрического слоя между адгезивом и субстратом. *Диффузионный* механизм предусматривает взаимное проникновение молекул и атомов в поверхностные слои взаимодействующих фаз. Отдельно рассматривается химическое взаимодействие при адгезии. Чаще всего механизм адгезии является смешанным.

8.5. Хроматография

Хроматография является эффективным методом разделения, анализа и физико-химического исследования веществ. В основе этого метода лежит различие в адсорбционных или иных свойствах соединений, благодаря чему они по-разному распределяются между твердым сорбентом и протекающей через его слой жидкостью (или газом).

Сущность хроматографического метода заключается в том, что через слой адсорбента, являющегося неподвижной фазой, пропускают поток элюента – жидкости или газа-носителя (подвижная фаза). Вместе с элюентом передвигается разделяемая смесь. Встречая на своем пути свободную поверхность адсорбента, компоненты смеси адсорбируются и, если их адсорбционная способность различна, смесь разделяется на зоны, каждая из которых преимущественно содержит чистое вещество. Раньше других будет адсорбироваться ком-

понент, имеющий сильное сродство к адсорбенту, а последним – имеющий слабое сродство. Неадсорбирующиеся компоненты выйдут из слоя адсорбента вместе с элюентом. При продолжительном пропускании элюента зоны движутся по слою адсорбента вследствие постоянно протекающих процессов адсорбции-десорбции. Компоненты выходят с потоком элюента в определенной последовательности: первым – наиболее слабо сорбирующиеся, последними – сильно сорбирующиеся. На выходе с адсорбента концентрации компонентов фиксируют различными методами.

Контрольные вопросы к разделу

1. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия.
2. Сорбционные явления. Виды сорбции.
3. Изотермы адсорбции.
4. Ионообменная адсорбция.
5. Теплоты адсорбции.
6. Поверхностно-активные вещества.
7. Смачиваемость поверхностей.
8. Когезия и адгезия.
9. Хроматография

ГЛАВА 9. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ

9.1. Общая характеристика коллоидных систем

В середине XIX века было обнаружено, что многие вещества, находясь в растворе, обладают различной скоростью диффузии. Скорость диффузии и проникновение через мембраны оказались в обратной зависимости от молекулярной массы диффундирующего вещества.

*Вещества с большой скоростью диффузии, как правило, хорошо кристаллизующиеся, были названы **кристаллоидами**, а вещества с малой скоростью диффузии и плохо проникающие через мембраны, образующие аморфные осадки – **коллоидами** (от греческого kolla – клей).*

В дальнейшем было еще выяснено, что перечисленные свойства зависят не от природы вещества, а от условий, в которых оно находится. Любое вещество может быть коллоидом или кристаллоидом в зависимости от растворителя и условий растворения.

Коллоидное состояние характеризуется определенной дисперсностью вещества, т.е. его раздробленностью в какой-либо среде. Среда и раздробленное в нем вещество образуют систему, в которой раздробленное вещество называется **дисперсной фазой**, а среда – **дисперсионной средой**. Дисперсные системы классифицируются по степени дисперсности (величине частиц) и агрегатному состоянию фаз, из которых состоит система.

По агрегатному состоянию дисперсные системы подразделяются на следующие типы, указанные в табл. 9.1.

По степени дисперсности системы делятся на несколько групп:

1. Грубодисперсные, когда величина частицы превышает 10^{-5} см.
2. Коллоидные системы с размерами частиц в пределах 10^{-5} – 10^{-7} см.
3. Молекулярно-дисперсные системы имеют частицы порядка 10^{-8} см. Это, как правило, растворы неэлектролитов (глюкоза, мочевины).
4. Ионно-дисперсные системы, имеющие частицы менее 10^{-8} см (растворы электролитов).

Большая избыточная энергия на поверхности коллоидных частиц определяет такие свойства коллоидных систем, как способность к адсорбции, каталитическому действию, укрупнению частиц. Избы-

точная поверхностная энергия частиц определяет возможность взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой.

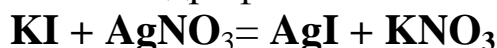
Таблица 9.1 – Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда (растворитель)	Дисперсная фаза (раств. в-во)	Тип дисперсных систем	Примеры
Жидкость	Твердое тело	Суспензии, коллоиды (золи)	Золи металлов
Жидкость	Жидкость	Эмульсии	Молоко, нефть, майонез
Жидкость	Газ	Пена	Сбитые сливки, пены
Газ	Твердое тело	Аэрозоль	Пыль, дым
Газ	Жидкость	Аэрозоль	Туман, облака
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы	Рубин, сталь
Твердое тело	Жидкость	Пористые тела	Жемчуг, опал
Твердое тело	Газ	Пористые тела	Пемза, хлеб, пенопласт

9.2. Строение и заряд коллоидных частиц

Поскольку коллоидные системы являются системами гетерогенными, на поверхности различных фаз возможно образование зарядов, противоположных по знаку, т.е. возможно возникновение двойного электрического слоя на границе раздела фаз.

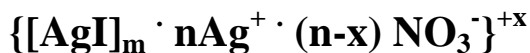
Образование этого слоя на коллоидной частице AgI можно представить следующим образом. При взаимодействии KI с избытком нитрата серебра получается гидрофобный золь иодида серебра:



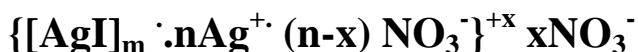
Из m молекул AgI возникают микрокристаллики размерами в пределах коллоидных частиц, образующие ядро коллоида $[AgI]_m$. Ядро адсорбирует на своей поверхности n ионов вещества, взятого в избытке, т.е. Ag^+ или NO_3^- . Адсорбируются на твердой поверхности, согласно правилу Фаянса-Паннета-Пескова, прежде всего те ионы, у которых есть элементы, входящие в состав ядра, т.е. ионы Ag^+ , придавая ядру положительный заряд $(+n)$. (В рассматриваемом случае ионы Ag^+ образуют первый адсорбционный слой и называются потенциалопределяющими ионами). Этот положительный $(+n)$ заряд притягивает к себе из раствора ионы NO_3^- , которые находятся еще под действием теплового движения молекул растворителя, поэтому адсорбируется на ядре только их некоторая часть $(n-x)$ NO_3^- , т.е. на x

меньше, чем ионов Ag^+ в первом адсорбционном слое.

Таким образом, твердая фаза оказывается с некоторым (+x) положительным зарядом. Ядро вместе с адсорбционным слоем носит название гранулы и при изображении выделяется фигурными скобками:



Оставшиеся ионы NO_3^- неравномерно распределяются по дисперсной среде, образуя так называемый диффузный слой. Концентрация ионов в диффузном слое уменьшается от ядра коллоида к периферии (см. рис. 9.1). В формуле ионы NO_3^- диффузного слоя помещаются за фигурные скобки:



Гранула вместе с ионами диффузного слоя называется мицеллой.

Между положительно заряженной (+x) гранулой и диффузным слоем возникает двойной электрический слой – разность потенциалов, названная электрокинетическим потенциалом или дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Разность потенциалов между зарядом ионов первого адсорбционного слоя и всех противоионов, называется термодинамическим потенциалом (ϕ -потенциалом).

С точки зрения термодинамики, ϕ -потенциал равен работе переноса единичного (элементарного) заряда из бесконечно удаленной точки объема раствора на поверхность твердой фазы, т.е. потенциал твердой поверхности. Знак термодинамического потенциала совпадает по знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Величина ϕ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц. Прямых методов его измерения не имеется.

Термодинамически ζ -потенциал можно определить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность гранулы. Знак дзета-потенциала обычно совпадает со знаком ϕ -потенциала. Электрокинетический потенциал является частью ϕ -потенциала и всегда меньше его. Величина ζ -потенциала непосредственно связана с числом противоионов в диффузном слое и изменяется пропорционально этому числу. Поскольку электрокинетический потенциал относится к грануле и обуславливает ее подвижность в электрическом поле, величина этого потенциала может быть измерена экспериментально по скорости движения частиц, направление же перемещения частиц к катоду или аноду указывает на знак ζ -потенциала.

Распределение зарядов и потенциала в электронейтральной вышеприведенной мицелле приведена на рис. 9.1, где $[AgI]$ – ядро, EK – поверхность ядра, AB – граница между адсорбционным слоем толщиной KB и диффузным слоем BD . ED – максимальное значение термодинамического потенциала в вольтах, BC – величина электрокинетического потенциала (ζ -потенциал), CD – уменьшение ζ -потенциала в диффузном слое. С удалением от ядра он падает до нуля.

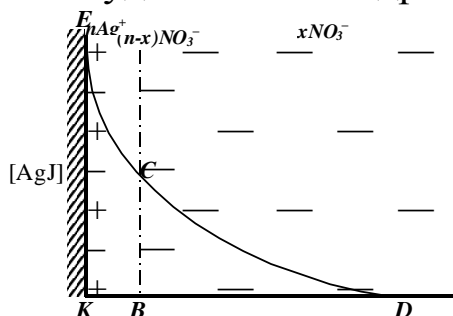


Рисунок 9.1 – Распределение зарядов и потенциала в мицелле

На рис. 9.2 схематично изображено строение мицеллы иодида серебра, полученного при избытке $AgNO_3$ (а) и KI (б).

Видно, что в первом случае гранула имеет положительный заряд, во втором – отрицательный.

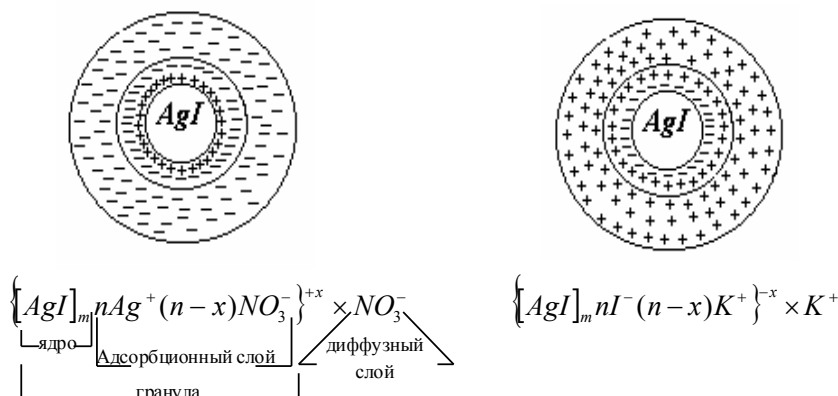


Рисунок 9.2 – Схема строения мицеллы коллоидного раствора иодида серебра

9.3. Методы получения и очистки коллоидных систем

Так как размеры коллоидных частиц занимают промежуточное положение между размерами грубодисперсных систем и размерами частиц в истинных растворах, отсюда следует два пути получения коллоидных частиц: увеличение степени дисперсности грубодисперсных систем и уменьшение степени дисперсности в истинных растворах. Первый путь носит название **дисперсного метода** (метода раздробления), а второй – **метода конденсации** (метод укрупнения). При получении коллоидов любым из этих методов необходимо создавать условия для устойчивости коллоидной системы. Вещества,

способствующие устойчивости коллоидных систем, называются стабилизаторами. Стабилизаторами могут быть молекулы дисперсной среды, образующие защитную оболочку вокруг частиц, либо другие вещества.

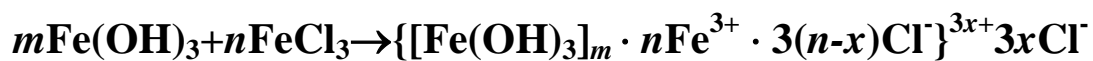
Метод диспергирования. Раздробление может быть проведено механическим способом с использованием различных мельниц (шаровых, скребковых, коллоидных). Диспергирование возможно с применением ультразвука.

К дисперсионному методу относится также метод пептизации – перевод коллоида из рыхлого осадка в раствор под действием электролита (пептизатора).

Метод пептизации. Многие осадки практически нерастворимы в воде, переходят в коллоидный раствор при действии на них некоторых веществ.

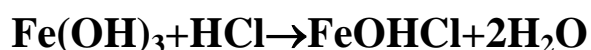
В отличие от других методов образования коллоидных растворов при пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц. Ионы пептизатора хорошо адсорбируются на поверхности коллоидных частиц осадка и обуславливают их переход в золь.

Пептизация по механизму действия осуществляется двумя путями. Если на поверхности частиц перед их разделением адсорбируется непосредственно добавленный пептизатор, то такую пептизацию называют непосредственной. Например, при диспергировании студенистого осадка гидроксида железа (III) раствором хлорида железа (III). При этом ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд. Одновременно заряженные частицы благодаря взаимному отталкиванию переходят из осадка в раствор:



При посредственной пептизации на поверхности частиц адсорбируется продукт взаимодействия ионов пептизатора с веществом дисперсной фазы.

Примером такой пептизации может служить получение того же золя гидроксида железа (III) при действии разбавленной соляной кислоты на осадок гидроксида железа (III). При этом часть молекул гидроксида железа взаимодействует с соляной кислотой с образованием хлороксида железа FeOCl . Вновь образованное соединение FeOCl (т.е. его ионы FeO^+), адсорбируясь на поверхности частиц осадка гидроксида железа, переводят его в коллоидное состояние:





Методы конденсации. Включают:

- 1) химические превращения;
- 2) замену растворителя.

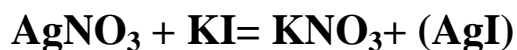
Химические реакции:

1. *Окислительно-восстановительные реакции* дают возможность получить коллоидные растворы различных веществ, например,



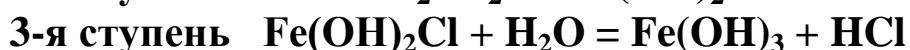
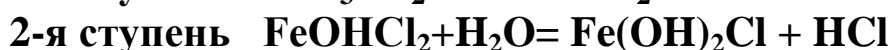
Атомы серы, образующиеся в ходе реакции, могут конденсироваться до размеров коллоидных частиц и раствор становится мутно-синеватым.

2. *Реакции обмена* могут приводить к образованию коллоидного раствора:



В приведенной реакции дисперсная фаза образуется из молекул AgI.

3. В результате *реакций гидролиза* возможно получение коллоидной системы. Например, при вливании небольшого количества раствора FeCl₃ в кипящую воду соль гидролизуеться. Гидролиз, проходя две ступени, может достичь третьей с получением нерастворимого гидроксида железа (III), который и образует золь:



Замена растворителя. Известно, что сера растворима в этиловом спирте и нерастворима в воде. Если спиртовой раствор серы влить в воду, возникает коллоидная система из серы и воды, так как, переходя из спирта в воду, молекулы серы в воде слипаются в агрегаты размерами коллоидных частиц.

При получении коллоидных растворов в системах чаще всего как примеси присутствуют электролиты. Очистка коллоидов проводится путем диализа или электродиализа.

Процесс диализа основан на различной проницаемости перегородок по отношению к коллоидам и кристаллоидам. Если коллоидную систему поместить в сосуд из полупроницаемой пленки, а его – в воду, то ионы электролитов будут проникать через мембрану и покидать коллоидную систему. Так и происходит процесс очистки. Мож-

но ускорить диализ повышением температуры, протоком воды, действием постоянного тока. В последнем случае процесс называется электродиализом. Под действием постоянного тока катионы и анионы обладают повышенной подвижностью и быстро движутся к аноду и катоду.

9.4. Изoeлектрическое состояние

Гранула может и не иметь заряда. Такое состояние коллоидной системы называется изoeлектрическим. Дзета-потенциал в этом случае равен нулю. Значение дзета-потенциала зависит от количественного распределения противоионов между вторым адсорбционным слоем и диффузным слоем. Чем меньше противоионов в адсорбционном слое, тем больше дзета-потенциал, и тем ближе становится он по значению к термодинамическому потенциалу. Создавая условия перехода противоионов из диффузного слоя в адсорбционный, можно уменьшить дзета-потенциал до нуля. На рис. 9.3 показано уменьшение дзета-потенциала гранулы, которое обусловлено переходом отрицательно заряженных ионов из диффузного слоя во второй адсорбционный слой.

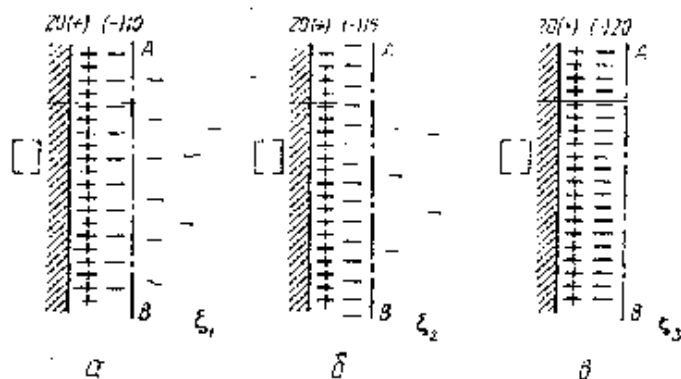


Рисунок 9.3 – Схема уменьшения значения дзета-потенциала до нуля:
 (+) – положительно заряженные потенциалопределяющие ионы;
 (-) – противоионы; АВ – граница твердой фазы с диффузным слоем

9.5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

9.5.1. Броуновское движение

Броуновское движение характерно для коллоидных частиц. Причина броуновского движения кроется в тепловом движении молекул дисперсионной среды и является результатом суммирования сил ударов молекул этой среды о коллоидную частицу. Броуновское

движение не зависит от природы дисперсной фазы, а только от размеров частиц. Большая частица, получая одновременно огромное число ударов с разных направлений от молекул дисперсионной среды, может оказаться неподвижной, то есть удары будут скомпенсированы. У частиц с размером более 4 мк броуновское движение вообще не наблюдается. С уменьшением размера частиц увеличивается интенсивность движения: чем частица меньше, тем движение быстрее.

А. Эйнштейн и М. Смолуховский независимо друг от друга установили зависимость для среднего квадратичного смещения частиц ($\bar{\Delta}^2$) от температуры (T), времени (t) наблюдения за движением частицы, радиуса (r) частицы, вязкости (η) среды:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{RT}{3\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \cdot t, \quad (9.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

9.5.2. Диффузия

Диффузия – это самопроизвольное выравнивание концентрации, происходящее под влиянием теплового движения. Завершается диффузия достижением равенства концентраций в системе.

Как уже отмечалось ранее, скорость диффузии не зависит от природы дисперсной фазы, а зависит от размера частиц, температуры и вязкости дисперсионной среды. Коэффициент диффузии D рассчитывается по формуле Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}, \quad (9.2)$$

где: T – температура по абсолютной шкале;

R – универсальная газовая постоянная;

N_A – число Авогадро;

r – радиус диффундирующей частицы;

η – вязкость дисперсионной среды.

Уравнение Эйнштейна имеет практическое значение: зная величину D , легко рассчитать средний радиус сферических частиц коллоидных систем, а отсюда и молекулярный вес вещества:

$$M = \frac{1}{3} \pi r^3 \cdot d \cdot N_A, \quad (9.3)$$

где r – радиус частиц;

d – плотность вещества;
 N_A – число Авогадро.

9.5.3. Седиментация

*Седиментацией (от лат. *sedimentum* – осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название обратной седиментации.*

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды η . По закону Стокса, скорость оседания шарообразных частиц с радиусом r равна

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}, \quad (9.4)$$

где g – ускорение силы тяжести.

Если частицы легче среды (например, капли масла в эмульсиях), то разность $(\rho - \rho_0)$ имеет знак минус, и, согласно тому же закону, частицы всплывают, а не оседают. Измерив скорость оседания частиц, можно по уравнению Стокса вычислить радиус частиц. На этом основан седиментационный анализ размеров грубодисперсных частиц в порошках, суспензиях, эмульсиях, различных взвешях и т.д. Размер (радиус) частиц вычисляют по формуле:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (9.5)$$

Из уравнений следует, что на скорость оседания частиц можно влиять, изменяя плотность и вязкость среды. Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации, величина которой определяется как отношение скорости оседания v к ускорению свободного падения g :

$$S_{\text{сед.}} = \frac{v}{g}. \quad (9.6)$$

Единицей константы седиментации является *сведберг* ($1\text{Сб} = 10^{-13}$ с) или просто секунда. Константа седиментации, как и скорость оседания, зависит от размеров частиц, их плотности и плотности среды, температуры.

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие). Через какой-то промежуток времени все частицы могли бы осесть, как бы малы они ни были. Однако этому противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. Между процессами седиментации и диффузии устанавливается равновесие, характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте столба. Мелкие частицы сильнее испытывают влияние диффузии и располагаются в основном в верхних слоях, более крупные частицы под действием силы тяжести располагаются в нижних слоях. Установившееся состояние системы называют седиментационно-диффузионным равновесием. Путем подсчета частиц на двух уровнях можно определить массу и радиус частиц.

Если при установившемся седиментационно-диффузионном равновесии основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время окажется в осадке, систему считают кинетически (седиментационно) неустойчивой. Это характерно для микрогетерогенных систем (суспензий, эмульсий и т.п.). Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является кинетически (седиментационно) устойчивой. К таким системам относятся ультрамикрогетерогенные системы – коллоидные растворы (золи). В реальных системах частицы обычно неоднородны по размерам, и в задачу седиментационного анализа входит определение распределения частиц по размерам, т.е. относительного содержания различных фракций в полидисперсной системе.

Фракцией называют совокупность частиц, имеющих размеры, лежащие в определенных интервалах, например фракция 1–5 мкм, фракция 6–10 мкм и т.д. Каждую фракцию можно рассматривать как отдельную монодисперсную систему.

Для успешного проведения седиментометрического анализа должно выполняться условие независимого движения каждой частицы. Этого достигают, применяя разбавленные системы, а в некоторых случаях добавляя стабилизаторы, препятствующие слипанию частиц.

Известны и применяются в практике различные приборы – седиментометры. Например, ряд приборов позволяет проводить анализ по методу накопления осадка на чашечке весов (метод предложен Оде-

ном). Принцип метода состоит в том, что через определенные интервалы времени взвешивают чашку, опущенную в суспензию, и по нарастанию ее массы судят о соотношении различных фракций в суспензии.

Широкое применение для взвешивания чашки с осадком получили торсионные весы. Проведение седиментометрического анализа основано на том, что по мере оседания частиц их масса на чашке увеличивается вначале быстро, так как прежде всего оседают наиболее тяжелые частицы, затем все более медленно.

По данным взвешивания осадка получают кривую седиментации. На оси абсцисс откладывают время оседания, на оси ординат – массу осевшей суспензии. Скорость и время оседания зависят от размера оседающих частиц. Для каждой фракции частиц можно вычислить ее долю от выпавшей суспензии и на основании кривой седиментации рассчитать кривую распределения частиц по размерам для данной суспензии.

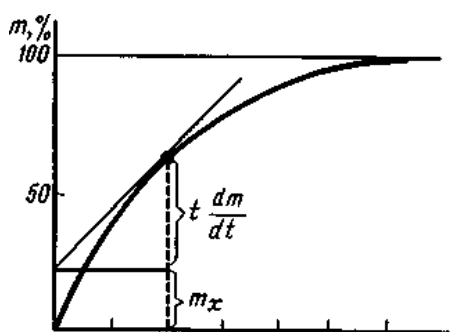


Рисунок 9.4 – Кривая седиментации полидисперсной суспензии:
 m_x — масса частиц, нацело выпавших к моменту времени t_x

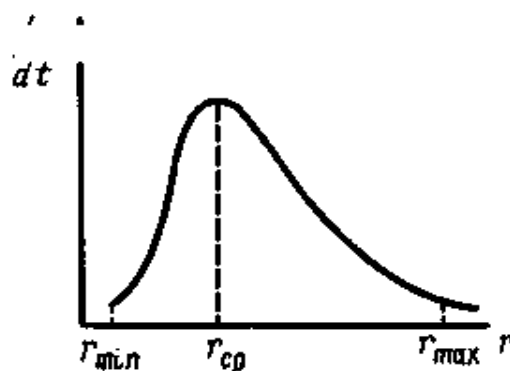


Рисунок 9.5 – Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам

При проведении седиментометрического анализа используют понятия: седиментационная скорость частицы v_s – скорость оседания частицы под действием силы тяжести, зависящая от размера частицы, ее формы и плотности, от плотности и вязкости среды, и седиментационный диаметр частицы d_s – диаметр шара, скорость оседания и плотность которого соответственно равны скорости оседания и плотности эквивалентной частицы неправильной формы. Седиментационный диаметр частиц (мкм) вычисляют из данных седиментометрического анализа по формуле

$$d_s = \sqrt{\frac{18 \cdot 10^7 \eta H}{(\rho - \rho_{жс}) g t}}, \quad (9.7)$$

где η – динамическая вязкость жидкости, Па·с;

ρ и $\rho_{ж}$ – плотности материала частиц и жидкости соответственно, г/см³;

H – высота оседания частиц, см;

g – ускорение силы тяжести, м/с²;

t – время оседания, с.

9.5.4. Электрокинетические свойства коллоидных систем

Электрокинетическими называются явления, связанные с электричеством, когда под действием разности потенциалов перемещаются твердая и жидкая фаза или при движении одной фазы относительно другой возникает разность потенциалов. Коллоидные частицы не реагируют на внешнее электрическое поле только в изоэлектрическом состоянии, когда заряд гранулы равен нулю.

Если в коллоидный раствор хотя бы с минимальным значением дзета-потенциала опустить электроды и подать напряжение, гранулы примут направленное движение к электроду противоположного знака. Такое движение коллоидных частиц называется *электрофорезом*. Впервые электрофорез обнаружил Ф.Ф. Рейс в 1807 г. в опытах с глиной. В кусок влажной глины были вставлены две стеклянные трубки, которые до определенного уровня заливались водой. При опускании в них электродов и подведении постоянного тока в анодной трубке появлялось помутнение, а в катодной поднимался уровень воды. Помутнение было вызвано электрофорезом частиц глины, поднятие воды – электроосмосом (рис. 9.6).

Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды относительно неподвижных коллоидно-пористых материалов при наложении внешней разности потенциалов. Перемещение дисперсионной среды под действием тока связано с движением сольватированных (гидратированных) ионов диффузного слоя к электроду вместе с сольватной оболочкой, т.е. вместе с молекулами дисперсионной среды.

Явление обратное электрофорезу наблюдается, когда под действием силы тяжести происходит оседание коллоидных частиц, в результате чего возникает разность потенциалов между верхними и нижними слоями системы – потенциал оседания. При протекании жидкости через капилляры на их концах создается разность потенциалов, называемая потенциалом течения.

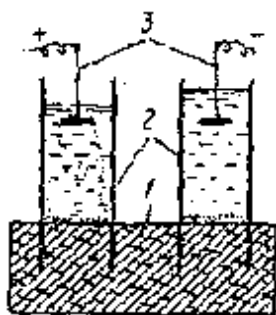


Рисунок 9.6 – Схема опытов Рейса

9.6. Оптические свойства коллоидных систем

9.6.1. Светорассеивание коллоидных систем

Рассматривая сосуд, наполненный золей, с разных положений по отношению освещения, можно заметить изменение окраски бесцветного золя. В отраженном свете будет сине-голубой цвет, в проходящем – желто-красный. Это явление называется **опалесценцией**. Сильнее рассеиваются световые волны небольшой длины (синие, голубые), волны с большей длиной (красные) огибают частицы. Поэтому сине-голубой цвет наблюдается в отраженном свете, а в проходящем – желто-красный.

Такое свойство зелей использовано при выборе цветов сигнальных огней и маскировочного освещения. Воздух – это аэрозоль; для достижения хорошей проницаемости этого аэрозоля используют красный свет – сигнальный цвет опасности, запрещения; для освещения ограниченной площади используют синий свет, лучи которого далеко не проходят в силу рассеивания.

Между интенсивностью рассеивания света в коллоидных системах, концентрацией в них частиц и длиной волны λ . Релеем была установлена закономерность, выраженная уравнением:

$$I = I_0 \cdot 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4} = I_0 \cdot K \frac{\nu \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (9.8)$$

где I и I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света соответственно;

n_1 и n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно;

ν – число частиц в единице объема;

V – объем одной частицы;

λ – длина волны падающего света.

Уравнение (9.8) используется в оптическом методе, основанном на измерении интенсивности света, называемый *нефелометрией*.

9.6.2. Конус Тиндаля

Для всех золь характерно еще одно оптическое свойство – **конус Тиндаля**. В затемненном помещении, если пропустить луч света (S) через золь перпендикулярно наблюдателю, то в золе будет виден световой конус (рис. 9.7).

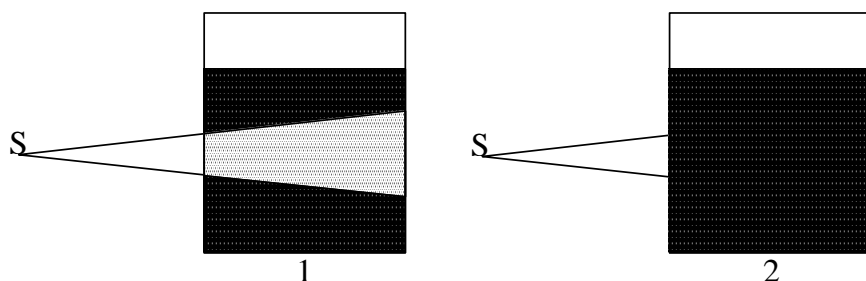


Рисунок 9.7 – Конус Тиндаля:

S – источник света; 1 – коллоидный раствор; 2 – истинный раствор

Конус Тиндаля – характерен только для коллоидных систем и служит индикатором принадлежности раствора к той или иной системе.

9.6.3. Ультромикроскопия

Принцип метода ультрамикроскопии заключается в рассмотрении в микроскоп дисперсной системы при боковом освещении мощным пучком света. Лучи света не должны попадать в окуляр и глаз наблюдателя. При таких условиях частицы дисперсной фазы кажутся светящимися точками на темном фоне, которые видны, даже если диаметр частиц меньше разрешающей силы микроскопа.

Техника ультрамикроскопирования позволяет определить число частиц, их форму размер, если их диаметр не менее 2–3 нм. Форму частиц определяют по характеру их свечения. Если рассеянный частицами свет испускается ровно, без мигания, это говорит о сферической форме частицы. Если же свечение имеет характер мерцания – следует предположить палочкообразную или пластинчатую форму.

Интенсивность свечения частиц при ультрамикроскопии возрастает с увеличением интенсивности падающего света и уменьшением длины его волны. Метод ультрамикроскопии применим к любым дисперсным системам независимо от агрегатного состояния фаз. С помощью ультрамикроскопа можно найти число частиц в пробе и вычислить их размер, условно приняв для частиц сферическую или кубическую форму. Для проведения расчетов необходимо знать общую массу частиц в пробе и их плотность ρ . Тогда, рассчитав пред-

варительно массовую c и частичную ν концентрации, определяют размеры частиц r и l по формулам

$$r = \sqrt[3]{\frac{3c}{4\pi\nu\rho}} \quad \text{и} \quad l = \sqrt[3]{\frac{c}{\nu\rho}}. \quad (9.9)$$

9.7. Устойчивость коллоидных систем и коагуляция

9.7.1. Виды устойчивости коллоидных систем

Под устойчивостью системы понимают способность системы сохранять свои свойства, дисперсионный состав, равномерное распределение частиц по объему. Н.П. Песков ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: молекулярно-кинетической и агрегативной.

Молекулярно-кинетическая (седиментационная) устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т.е. противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц. Определяется этот вид устойчивости наличием броуновского движения и зависит от степени дисперсности частиц, вязкости среды, температуры.

Агрегативная устойчивость – это способность системы сохранять свою степень дисперсности. В этом отношении дисперсные системы делят на два класса: 1) термодинамически устойчивые, или лиофильные, коллоиды, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМС и т.п.). При образовании этих систем энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$); 2) термодинамически неустойчивые, или лиофобные системы (золи, суспензии, эмульсии). Для них $\Delta G > 0$.

Представление о седиментационной и агрегативной устойчивости в настоящее время дополняют понятием о конденсационной (фазовой) устойчивости, имея в виду структуру и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы.

Конденсационно устойчивые системы образуют непрочные агрегаты (флоккулы) или рыхлые осадки, в которых частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые в течение длительного времени. Этому способствуют прослойки дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы. Агрегаты с такой структурой при соответствующих условиях могут снова распасться на отдельные частицы, т.е. подвергаться пептизации.

Конденсационно неустойчивые системы характеризуются образованием агрегатов с прочной структурой. К этому приводят непосредственные контакты частиц друг с другом, процессы кристаллизации, срастания частиц и т.п. такие структуры необратимы.

9.7.2. Коагуляция

Коллоидные системы, обладая большим запасом свободной поверхностной энергии, относятся к термодинамически неустойчивым системам.

Уменьшение поверхностной энергии может идти или за счет сокращения удельной поверхности коллоидных частиц (агрегации частиц), или за счет адсорбции на поверхности ионных или молекулярных слоев. Изменение состояния этих слоев изменяет устойчивость коллоидных систем и может привести к их разрушению. Процесс разрушения коллоидных систем, называемый *коагуляцией*, есть процесс объединения коллоидных частиц в более крупные агрегаты.

Объединению коллоидных частиц препятствуют ионные атмосферы частиц, а также тонкая сольватная оболочка, связанная с противоионами, создающая дополнительные силы отталкивания (*силы расклинивающего давления*). Когда частицы получают достаточную энергию для преодоления этого энергетического барьера, начинается процесс коагуляции. Быстрее всего коагулируют частицы в изоэлектрическом состоянии.

Процесс коагуляции можно вызвать рядом факторов: механическим встряхиванием, повышением или понижением температуры, облучением растворов, пропусканием электрического тока, повышением концентрации золь, добавлением электролитов.

Начальная стадия процесса коагуляции не сопровождается внешним изменением системы и называется скрытой коагуляцией. При второй стадии – явной коагуляции – наблюдаются изменения окраски, помутнение, возможен процесс седиментации.

Коллоидные растворы могут быть коагулированы любыми электролитами, однако их концентрация, необходимая для коагуляции, различна для различных электролитов.

*Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется **порогом коагуляции*** и выражается в ммоль электролита на 1 литр коллоидного раствора.

Коагулирующее действие обычно оказывает тот ион, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы. Для электроположи-

тельных золь коагулирующим ионом будут анионы, для электроотрицательного золя – катионы.

При коагуляции коллоидных систем растворами электролитов возможны два механизма:

- 1) *концентрационная коагуляция*, при которой потеря устойчивости коллоидов вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при неизменяющемся φ -потенциале поверхности. Такая коагуляция наблюдается в золях с высоким φ -потенциалом частиц при увеличении концентрации электролита, т.е. ионной силы раствора. Данный механизм коагуляции осуществляется при действии индифферентных электролитов, не способных к специфической адсорбции. Добавление таких электролитов не изменяет величину φ -потенциала во внутренней обкладке двойного слоя. Коагуляция в данном случае вызывается электростатическим эффектом сжатия двойного слоя и связанное с ним уменьшение ζ -потенциала. Сжатие диффузного слоя является следствием двух причин: 1) перемещение части противоионов из диффузного в адсорбционный слой, что приводит к дополнительной компенсации ζ -потенциала; 2) подавление диффузии противоионов и уменьшение размытости диффузного слоя за счет увеличения ионной силы дисперсионной среды. Для систем с сильно заряженными частицами этот фактор является преобладающим.
- 2) *нейтрализационная коагуляция*, происходящая в результате снижения поверхностного φ -потенциала частиц. Такая коагуляция происходит в результате уменьшения φ -потенциала твердой поверхности и характерна для коллоидных систем со слабозаряженными частицами. Этот вид коагуляции вызывают электролиты, имеющие ион, способный к специфической адсорбции на поверхности частиц и заряженный противоположно им. С увеличением заряда иона-коагулятора способность к специфической адсорбции резко возрастает. Такие ионы, находясь в адсорбционном слое, нейтрализуют φ -потенциал и снижают его. Параллельно идет снижение ζ -потенциала. Специфическая адсорбция может привести к перезарядке поверхности частиц, поэтому нейтрализационная коагуляция ограничена определенными пределами концентрации электролита.

Величина порога коагуляции данного коллоидного раствора зависит от заряда коагулирующего иона, причем, чем выше заряд это-

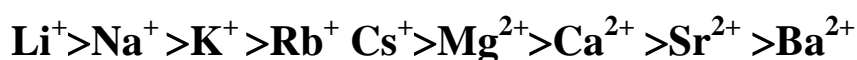
го иона, тем ниже величина порога коагуляции (правило значности Шульца-Гарди).

В общем значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов обратно пропорциональны 6-й степени зарядности иона, то есть:

$$1/1^6 : 1/2^6 : 1/3^6 = 1 : 1/64 : 1/729 = 730:11:1.$$

Коагулирующая способность ионов одного и того же заряда может быть выражена лиотропными рядами, в которых ионы расположены по убывающей или возрастающей коагулирующей активности для катионов.

По порогам коагуляции ионы будут располагаться следующим образом:



для анионов: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$

Различие в коагулирующей способности ионов одного и того же заряда связано с неодинаковой степенью их гидратации. Чем сильнее гидратирован ион, тем слабее его притяжение к противоположно заряженной поверхности, тем слабее его коагулирующая способность.

Коагуляцию золь можно проводить смесью электролитов. При этом обнаруживаются различные явления. В одних случаях коагулирующее действие ионов суммируется, т.е. наблюдается аддитивность свойств, например в случае электролитов NaCl и KCl. Чаще наблюдается снижение коагулирующего действия одного иона в присутствии другого. Это явление называется антагонизмом и наблюдается обычно у ионов с различным зарядом, например, Al^{3+} и K^+ при коагуляции золя AgI или Na^+ и Ca^{2+} при коагуляции золя As_2S_3 .

Объясняется это явление тем, что, с одной стороны, эти ионы обладают различной специфической адсорбцией на поверхности коллоидной частицы. Следовательно, может смещаться адсорбционное равновесие, а с другой стороны, понижается электростатическая активность ионов, так как снижается общий заряд ионов. И, наконец, возможно взаимное усиление коагулирующей активности ионов – синергизм. Например, усиливается коагулирующее действие смеси солей LiCl и CeCl_3 при коагуляции золя золота. Здесь один ион как бы повышает (сенсibiliзирует) чувствительность фазы к коагулирующему иону. Объяснение этого явления заключается в возможном наложении на электростатические явления реакции комплексообразования и явления специфической адсорбции.

Коагуляция коллоидов может наступить при смешивании двух

золей с противоположными зарядами частиц. Такой вид коагуляции называется взаимной коагуляцией. Каждый коллоидный раствор можно рассматривать как электролит, у которого один ион является обычным, а другой (гранулы) имеет большие размеры. Следовательно, положительно заряженная коллоидная частица может играть роль коагулирующего иона для отрицательно заряженных частиц другого золя. Полная коагуляция будет наблюдаться тогда, когда количество разноименных зарядов на частицах обоих золей будет одинаковым.

Известны случаи, когда добавление электролита не только не вызывает коагуляцию, но, наоборот, может стабилизировать золь и изменить знак дзета-потенциала. Это явление носит название перезарядки золей и наблюдается при добавлении электролитов, содержащих многозарядные ионы или однозарядные органические ионы.

Перезарядка золей (согласно теории Штерна) объясняется тем, что многозарядные ионы и органические катионы обладают большой специфической адсорбцией и способны адсорбироваться на заряженной поверхности в большем количестве, чем это требуется для нейтрализации заряда потенциалопределяющих ионов. Эти избыточные ионы в адсорбционном слое меняют заряд поверхности и знак дзета-потенциала.

Замечено, что если добавлять к золю все количество электролита, то коагуляция наступает, если же это количество электролита добавлять постепенно, небольшими порциями через большие промежутки времени, то коагуляция может не наступить. Это явление получило название привыкания золя. Можно предположить, что при этом между золем и добавленным электролитом идет химическое взаимодействие, приводящее к образованию веществ, обладающих свойством пептизатора, которое и стабилизирует коллоидный раствор.

9.7.3. Кинетика коагуляции

Ход коагуляции в зависимости от концентрации коагулирующего электролита можно подразделить на две стадии: медленную и быструю. При медленной коагуляции изменение концентрации коагулирующего электролита сопровождается резким изменением скорости коагуляции.

В области быстрой коагуляции увеличение концентрации коагулирующего электролита не вызывает изменение скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения. Концентрацию электро-

лита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, называют *порогом быстрой коагуляции*.

Кинетика быстрой коагуляции разработана М. Смолуховским (1916). Рассматривая коагуляцию как реакцию второго порядка, в элементарном акте которой участвуют две частицы, Смолуховский получил уравнение для расчета числа частиц, скоагулировавших или оставшихся в золе к определенному моменту времени. Число, отдельных частиц, оставшихся ко времени t , составляет

$$n_i = n_0 \frac{(t/\Theta)^{i-1}}{(1+t/\Theta)^{i+1}}, \quad (9.10)$$

где n_0 – первоначальное число частиц;

i – порядок частиц (одиночные, двойные, тройные и т.п.);

t – время от начала коагуляции;

Θ – время половинной коагуляции, в течение которого число частиц уменьшится вдвое от начального.

Суммарное число частиц всех порядков Σn ко времени t определяется уравнениями

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1+t/\Theta}, \quad \text{или} \quad \Sigma n = \frac{n_0}{1+Kn_0t}, \quad (9.11)$$

где K – константа скорости коагуляции.

Из выражений (9.11) следует, что при $t = \Theta$ $\Sigma n = n_0/2$, и что K и Θ связаны между собой соотношением

$$\Theta = \frac{1}{Kn_0}. \quad (9.12)$$

Принимая, что быстрая коагуляция начинается при полном исчезновении потенциального барьера $\Delta U_\delta = 0$ (при медленной коагуляции ΔU_δ несколько выше нуля), все соударения частиц являются эффективными. Тогда теория дает для константы скорости быстрой коагуляции следующую формулу:

$$K_\delta = \frac{4kT}{3\eta} \quad (9.13)$$

и показывает, что константа скорости быстрой коагуляции (K_δ) зависит только от температуры и вязкости (η) дисперсионной среды.

Кинетика медленной коагуляции развита в работах Н.А. Фукса. Теория кинетики медленной коагуляции является более общей, в то

время как быстрая коагуляция отвечает частному случаю при определенных условиях.

Отношение констант скоростей быстрой (K_b) и медленной (K_m) коагуляции служит мерой стабильности системы

$$W = \frac{K_b}{K_m}.$$

Величину W называют коэффициентом стабильности дисперсной системы.

9.8. Структурно-механические свойства дисперсных систем

9.8.1. Структурообразование в дисперсных системах

Под структурой тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, мелких частиц. Структура разбавленных агрегативно устойчивых дисперсных систем по ряду свойств очень похожа на структуру истинных растворов. Основное отличие состоит в том, что в дисперсных (гетерогенных) системах частиц дисперсной фазы и молекулы дисперсионной среды сильно отличаются по размерам. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к взаимодействию ее частиц по добному ассоциации молекул и ионов в истинных растворах. Изменение свойств дисперсных систем с ростом концентрации происходит постепенно до тех пор, пока не наступит коагуляция частиц. В коллоидной химии принято понятия структуры и структурообразования связывать с коагуляцией, в процессе которой происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы с резким увеличением прочности системы.

Структурообразование в свободнодисперсных системах есть результат потери их агрегативной устойчивости. В результате структурообразования свободнодисперсная система может перейти в связнодисперсную систему. Появление и характер структур определяют по механическим свойствам системы, таким, как вязкость, упругость, пластичность, прочность.

9.8.2. Вязкость

Проявление молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем непрерывно связано с их вязкостными (реологическими) свойствами.

Вязкостью (η) называют внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга.

Текучесть представляет собой свойство, противоположное вязкости, ее величина обратная величине вязкости $\tau = \frac{1}{\eta}$.

Вязкостные свойства вещества зависят от его природы и физического состояния и проявляются по-разному у веществ в жидком, твердом и переходном состояниях. Вязкость является результатом межмолекулярного взаимодействия, и она тем выше, чем больше силы молекулярного притяжения. Поэтому вязкость полярных веществ всегда больше чем неполярных.

Зависимость вязкостных свойств от различных факторов выражается графически в виде кривых течения: $\eta=f(p)$, или $v=f(p)$, где v – скорость течения жидкости; p – давление (рис. 9.8).

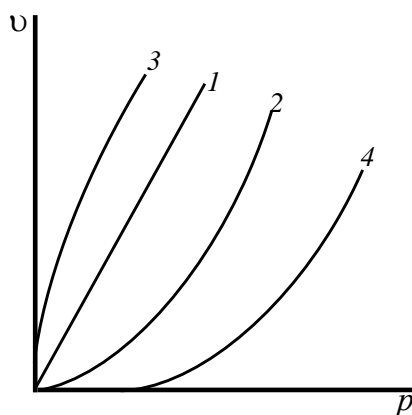


Рисунок 9.8 – Реологические кривые для систем различных типов:

1 – ньютоновская жидкость; 2 – неньютоновская псевдопластическая жидкость;
3 – неньютоновская дилатантная жидкость; 4 – псевдопластическая твердообразная система

Если приложить силу к жидкости, она начинает течь. После прекращения действия силы жидкость не возвращается в первоначальное состояние. Следовательно, течение жидкостей приводит к необратимым деформациям.

Для жидкостей характерны два основных типа течения: *ламинарное* – это течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Примером ламинарно-текущей жидкости может быть спокойная равнинная река. *Турбулентное* течение – это бурное течение, сопровождающееся образованием завихрений, воронок и взаимным перемешиванием слоев жидкости (подобно горной реке).

Реальные системы классифицируют по реологическим свойствам на жидкообразные и твердообразные. Отличительной способностью всех жидкостей является способность к течению при сколь угодно малых давлениях, предел текучности для них равен нулю.

Жидкости, в свою очередь подразделяют на ньютоновские и неньютоновские. К *ньютоновским* относятся жидкие системы, которые подчиняются законам вязкости Ньютона и Пуазейля.

Закон Ньютона выражает равновесие между приложенной силой F и силой сопротивления жидкости течению при ее установившемся равномерном движении:

$$F = \eta \cdot S \frac{dv}{dx}, \quad (9.14)$$

где η – коэффициент вязкости (Н·с/м² или Па·с);
 S – площадь соприкасающихся слоев жидкости;
 dv/dx – градиент скорости течения.

Если разделить обе части выражения на S , то

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx} = p, \quad (9.15)$$

где сила F/S , приложенная к единицы площади S соприкасающихся движущихся слоев жидкости, представляет давление, или напряжение сдвига p .

Ньютоновскими или нормально вязкими жидкостями называют жидкости, вязкость которых не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости (в условиях ламинарного течения):
 $\eta = p / (dv / dx) = const$.

Уравнение Пуазейля. На основе экспериментальных данных по измерению скорости вытекания жидкости из капилляров Ф. Пуазейль получил эмпирическое уравнение:

$$V = \frac{\pi \cdot r^4}{8l} \cdot \frac{pt}{\eta}, \quad \text{или} \quad \frac{V}{t} = K \cdot \frac{t}{\eta}, \quad (9.16)$$

где V – объем жидкости;
 l – длина капилляра;
 r – радиус капилляра;
 p – давление, под которым продавливается жидкость через капилляр;
 t – время наблюдения.

Уравнение Пуазейля применимо в области невысоких давлений, где течение жидкости ламинарно. Оно показывает, что для нормально вязкой жидкости скорость истечения из капилляра прямо пропорционально напряжению сдвига.

Неньютоновские жидкости проявляют аномалии вязкости, т.е.

отклонения от законов Ньютона и Пуазейля. Эти жидкости в свою очередь подразделяются на **псевдопластические**: для которых характерно, что их скорость течения возрастает быстрее, чем приложенное давление, растворы многих полимеров ведут себя таким образом (а также различные мази, кремы, пасты); и **дилатантные**: скорость течения которых растёт медленнее чем приложенное давление, их еще называют растекающимися. В растекающемся потоке скорость уменьшается при возрастании давления, что приводит к увеличению вязкости.

Аномалия вязкости. Аномалия вязкости заключается в отклонении течения от законов Ньютона и Пуазейля. В общем случае подчинение этим законам выражается в том, что скорость течения жидкости пропорциональна приложенному давлению.

Для многих коллоидных растворов, суспензий и растворов ВМС вязкость не остается постоянной при изменении давления, а падает, что вызвано наличием структурной вязкости. *Структурная вязкость* – это дополнительная (к ньютоновской) вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних пространственных структур – сеток, нитей, крупных капель эмульсии и т.п.

Аномалии вязкости могут вызваны рядом причин; основными из них являются:

- 1) структурообразование – процесс агрегирования частиц коллоидных растворов, суспензий и растворов ВМС и образование легко разрушаемых структур;
- 2) изменение ориентации в потоке частиц удлиненной формы и макромолекул при увеличении градиента скорости;
- 3) деформация клубков макромолекул полимера или капель эмульсии в потоке.

9.8.3. Вязкость коллоидных растворов

Вязкость может сильно измениться в присутствии растворенных или диспергированных компонентов. Вязкость большинства гидрофобных золь и суспензий при малых концентрациях почти не отличается от вязкости чистого растворителя, и такие растворы подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Однако по мере увеличения концентрации дисперсной фазы вязкость золь или суспензии становится больше вязкости чистого растворителя.

Эйнштейн установил зависимости вязкости раствора от концен-

трации взвешенных частиц. При этом исходил из допущений, что частицы дисперсной фазы удалены друг от друга, имеют одинаковые размер и форму и между ними отсутствует взаимодействие, а также что они велики по сравнению с частицами растворителя.

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \alpha \cdot \frac{V_{\text{дисп.ф.}}}{V_{\text{дисп.ф.}} + V_{\text{дисп.ср.}}} \right), \quad (9.17)$$

где η – вязкость раствора;

η_0 – вязкость растворителя;

α – коэффициент зависящий от форм частиц (для шарообразных частиц $\alpha = 2,5$, для удлинённых $\alpha > 2,5$);

$V_{\text{дисп.ф.}}$ и $V_{\text{дисп.ср.}}$ – объём всех частиц дисперсной фазы и дисперсной среды.

9.8.4. Классификация дисперсных систем по структурно-механическим свойствам

Анализ многообразных свойств структур в дисперсных системах позволил П.А. Ребиндеру разделить их на два основных класса, различающихся по видам взаимодействия частиц дисперсной фазы.

Конденсационно-кристаллизационное структурообразование происходит путем непосредственного химического взаимодействия между частицами и их срастания с образованием жесткой объемной структурой. Если частицы аморфные, то структуры, образующиеся в дисперсных системах, называют конденсационными, если частицы кристаллические, то структуры являются кристаллизационными. При непосредственном срастании частиц механические свойства структур соответствуют свойствам самих частиц. Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связнодисперсных систем, т.е. систем с твердой дисперсионной средой. Такие структуры придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Под **коагуляционными структурами (гели)** понимают структуры, которые образуются при коагуляции. Взаимодействие частиц дисперсной фазы происходящее через прослойки дисперсионной среды, является, как правило, ван-дер-ваальсовым и поэтому пространственный каркас структуры не может отличаться высокой прочностью. Механические свойства коагуляционных структур определяются не свойствами частиц, образующих структуру, а характером и особенностями межчастичных связей и прослоек среды. Такие структу-

ры имеют, как правило, жидкую дисперсионную среду. Для них характерна способность восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения. Это явление называется *тиксотропия*. Время θ , за которое суспензия восстанавливает твердообразное состояние, называется *тиксотропным периодом*.

Явление тиксотропии объясняется разрывом контактов, образующих структуру геля, с последующим обратимым восстановлением в процессе броуновского движения частиц. Физический смысл θ близок к периоду медленной коагуляции и определяется скоростью диффузии, а также высотой энергетического барьера. Строгой количественной теории тиксотропии до настоящего времени не существует и тиксотропный период может составлять от нескольких секунд до нескольких суток.

Типичные тиксотропные системы – оползни и плывуны.

Конденсационно-кристаллизационные структуры не обладают тиксотропными свойствами, и разрушение их носит необратимый характер, места разорванных химических контактов блокируются, как правило, сольватными оболочками.

Контрольные вопросы к разделу

1. Общая характеристика дисперсных систем.
2. Классификации дисперсных систем.
3. Строение и заряд коллоидных частиц.
4. Методы получения и очистки коллоидных систем.
5. Изоэлектрическое состояние.
6. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.
7. Электрокинетические свойства коллоидных систем.
8. Оптические свойства коллоидных систем.
9. Устойчивость коллоидных систем.
10. Коагуляция. Кинетика коагуляции.
11. Структурно-механические свойства дисперсных систем.
12. Вязкость. Аномалии вязкости. Вязкость коллоидных растворов.

ГЛАВА 10. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

10.1. Эмульсии

10.1.1. Типы и классификация эмульсий

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая из двух и более жидких фаз. Условие образования дисперсной системы – полная или частичная нерастворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде. Отсюда следует, что вещества, образующие различные фазы, должны различаться по своей полярности. Практическое применение получили эмульсии, в которых одна из фаз – вода. В этих случаях вторая фаза – неполярная или слабополярная жидкость, называемая в общем случае *маслом*. В связи с этим, существует два типа эмульсий – дисперсии масла в воде (М/В) или прямые эмульсии, и обратные эмульсии – дисперсии воды в масле (В/М). В зависимости от концентрации дисперсной фазы c_d , эмульсии подразделяют на три класса: *разбавленные* (c_d не превышает 0.1%), *концентрированные* ($c_d < 74\%$) и *высококонцентрированные* эмульсии ($c_d > 74\%$). Граница между двумя последними классами определяется тем, что частицы дисперсной фазы сохраняют сферическую форму дообъемной доли, соответствующей плотной гексагональной упаковке шаров (74%). Дальнейшее добавление жидкости, составляющей дисперсную фазу, приводит к деформации капель, места их контактов из точечных превращаются в плоскости (рис. 10.1).

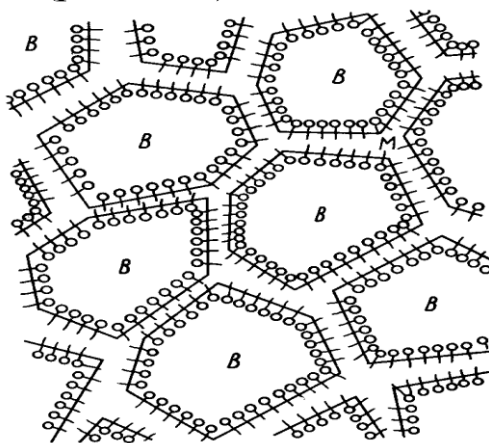


Рисунок 10.1 – Высококонцентрированная эмульсия вода/масло

Постепенно эмульсия приобретает сотообразное строение. В таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек между деформированными каплями. При концентрациях свыше 90% эмульсии приобрета-

ют свойства гелей. Они не обладают текучестью и не способны к седиментации. Такие эмульсии называют предельными или предельно концентрированными.

10.1.2. Стабилизация эмульсий

Эмульсии – системы гетерогенные с большой удельной поверхностью раздела и вследствие раздробленности одной из фаз являются системами термодинамически неустойчивыми. В эмульсиях самопроизвольно протекает процесс слияния капель – *коалесценция*. При этом могут образовываться агрегаты капель, которые не сливаются, а сохраняют свою индивидуальность и при определенных условиях снова расходятся. Такая обратимая коагуляция называется *флокуляция*.

Устойчивость к седиментации у эмульсий определяется мерой дисперсности, вязкостью среды и различием плотностей жидкостей, составляющих отдельные фазы. Высокодисперсные эмульсии седиментационно более устойчивы, чем грубодисперсные.

Устойчивость против коалесценции зависит от концентрации дисперсной фазы, а точнее – от числа капель в единице объема эмульсии и частотой их столкновений. Разбавленные эмульсии могут существовать длительное время. Длительное существование концентрированных эмульсий обеспечивается лишь в условиях их стабилизации, связанной с образованием адсорбционно-сольватного или адгезионного слоя на межфазной границе.

Вещества, стабилизирующие эмульсию, называются *эмульгаторами*. Это растворимые поверхностно-активные вещества и растворимые высокомолекулярные вещества (ВМВ) или нерастворимые порошкообразные вещества.

Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов различен, однако имеет некоторые закономерности, характеризующиеся ***правилом Банкрофта***: гидрофильные эмульгаторы (ПАВ, лучше растворяющиеся в воде, чем в масле, и порошки, избирательно смачиваемые водой) стабилизируют прямые эмульсии типа М/В; гидрофобные эмульгаторы стабилизируют обратные эмульсии типа В/М.

Согласно правилу Банкрофта, молекулы или частицы эмульгатора должны располагаться со стороны дисперсионной среды, т.е. на наружной поверхности капель эмульсии.

Лиофильные порошки (мел, глина, гипс) стабилизируют прямые эмульсии, лиофобные порошки (графит, угли, сажа, канифоль) явля-

ются стабилизаторами обратных эмульсий. Эффективному эмульгирующему действию соответствует определенная дисперсность порошка (рис. 10.2).

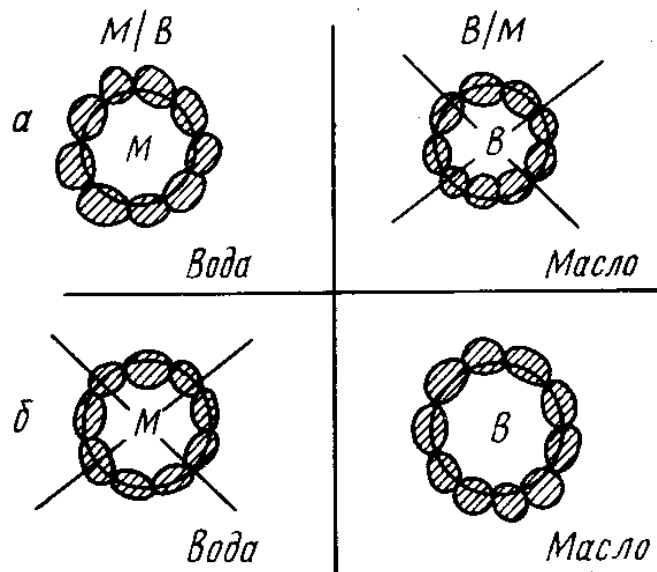


Рисунок 10.2 – Стабилизация эмульсий порошками:
a – гидрофильный порошок; *б* – гидрофобный порошок
 (перечеркнутые эмульсии не существуют)

Эффективность любого эмульгатора оценивается по двум основным показателям:

- 1) по устойчивости эмульсии, стабилизированной данным эмульгатором;
- 2) по максимальному количеству эмульсии, которое может быть стабилизировано определенной порцией эмульгатора.

Эмульгирующая способность порошков объясняется созданием структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния. Действие порошков как эмульгаторов несколько ниже, чем растворимых соединений.

Лучшим эмульгирующим действием обладают низкомолекулярные ПАВ с числом атомов углерода в цепи от 12 до 18 и сильной полярной группой, чаще всего ионогенной. Высшее эмульгирующее действие проявляется у гомологов с 14–16 атомами углерода. Это так называемый максимум Доннана, который соответствует трем основным требованиям, предъявляемым к эмульгаторам.

1. **Геометрическое (стерическое) требование.** При столкновении двух капель защитный слой ПАВ не должен допустить их друг к другу на расстояние действия поверхностных сил жидкости, радиус действия которых составляет $6 \cdot 10^{-10}$ м. Это осуществляется,

если длина части молекулы ПАВ, находящейся в непрерывной фазе больше этого расстояния. Такому условию отвечают соединения, имеющие углеродную цепь не менее 12 атомов.

2. **Энергетическое требование.** Связано с необходимостью прочного удерживания молекул ПАВ в адсорбционном слое, т.е. должна быть высокой энергия десорбции.
3. **Концентрационное требование.** Адсорбционный слой должен быть насыщен молекулами ПАВ, что достигается при определенной их концентрации. Насыщенный монослой обладает высокой плотностью упаковки и определенной упругостью, что защищает капли эмульсии от прорыва их оболочек при столкновениях.

Выбор эмульгатора можно производить, основываясь на его гидрофильно-липофильном балансе (ГЛБ). Молекулы ПАВ, для которых $N_{ГЛБ} = 10 \div 18$, имеют сильные гидрофильные свойства и стабилизируют прямые эмульсии. Если $N_{ГЛБ} = 3 \div 8$, то у молекулы ПАВ преобладают гидрофобные свойства, и они стабилизируют обратные эмульсии.

Высокомолекулярные ПАВ (желатин, сапонины, поливиниловые спирты) тоже могут выступать в роле эмульгаторов. В отличие от низкомолекулярных ПАВ, у высокомолекулярных эмульгаторов структура защитных слоев представляет собой трехмерные сетки, расположенные всегда со стороны дисперсионной среды. Такие структуры прочны и не разрушаются при разбавлении эмульсий и удалении дисперсионной среды. Высокомолекулярные стабилизаторы также подчиняются правилу Банкрофта, так как трехмерная сетка всегда образуется с той стороны границы раздела, где находится растворимое высокомолекулярное ПАВ. Эта жидкость и становится непрерывной (дисперсионной) фазой.

10.1.3. Обращение фаз эмульсий

Обращением фаз эмульсии называют переход эмульсии из прямого типа в эмульсию обратного типа, и наоборот.

Образование того или иного типа эмульсий и обращение фаз рассматриваются на основе геометрических и энергетических теорий.

Согласно *геометрическим теориям*, определяющим фактором является форма молекулы ПАВ, которая рассматривается как молекулярные "клинья": один конец молекулы широкий ("голова"), другой – узкий ("хвост"). Для мыл одновалентных металлов полярная группа будет "головой", а углеводородная цепь – "хвост". У двухвалентных

металлов – наоборот, так как к атому металла присоединяются две углеводородные цепи (рис. 10.3).

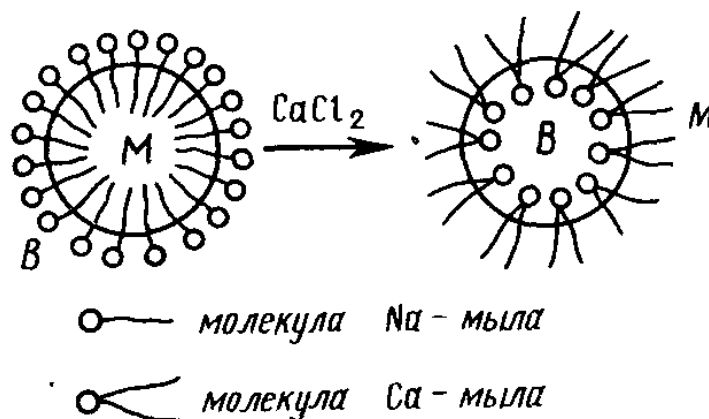
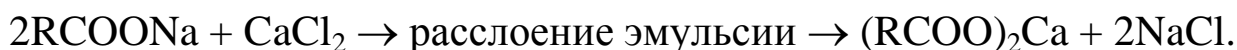


Рисунок 10.3 – Обращение фаз эмульсий

Клинья располагаются на межфазной поверхности и изгибают ее так, что поверхность раздела по отношению к одной фазе становится выпуклой (дисперсионная среда), другая сторона вогнута, она обращена к жидкости, служащей дисперсионной фазой. Поэтому для эмульсий, стабилизированных К- или Na-мылами, дисперсионной средой является вода, для эмульсий с Ca-мылом дисперсионной средой будет масло.

Энергетические теории основаны на закономерностях, выражаемых правилом Банкрофта и системой ГЛБ. Они рассматривают тип эмульсии как результат взаимодействия молекул ПАВ с жидкостями фаз.

Обращение фаз эмульсии можно вызвать различными способами: изменением соотношения объема фаз, перенесением эмульсии в сосуд из другого материала, перемешиванием мешалками из разных материалов. Наиболее эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия химическими реагентами. Например, если прямая эмульсия стабилизированная Na-мылом (олеатом натрия), разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора CaCl_2 по схеме



10.1.4. Получение и разрушение эмульсий

Эмульсии можно получать методами конденсации и диспергирования. На практике чаще используются методы диспергирования – механическое диспергирование двух жидкостей в присутствии эмуль-

гатора путем встряхивания, перемешивания, вибрационного воздействия.

К разрушению эмульсий ведут три процесса:

- 1) коалесценция при недостаточной агрегативной устойчивости эмульсии – необратимый процесс;
- 2) коагуляция или флокуляция – обратимые процессы (образующиеся агрегаты капель могут снова распадаться);
- 3) седиментация – всплывание или оседание частиц дисперсной фазы, приводящего к образованию "сливок" – обратимый процесс.

Коалесценцию можно вызвать механическими, физическими или химическими методами. Широко используются на практике такие методы, как центрифугирование; фильтрация через ворсистые ткани, смачиваемые жидкостью дисперсной фазы; разбавление эмульсий растворами электролитов; добавление минеральных кислот, высших спиртов и эфиров; внесение эмульгатора противоположного типа; изменение природы эмульгатора действием химических реагентов и т.д.

10.1.5. Применение эмульсий

Эмульсии широко распространены как в природе, так и в различных отраслях промышленности и производства. Природными эмульсиями являются молоко, сливки, яичный желток, млечный сок каучуконосов и др. К эмульсиям относятся такие продукты, как майонез, маргарин, простокваша, сливочное масло, соусы, кетчупы. Многие лекарства готовят в виде эмульсий, причем, как правило, внутрь принимают эмульсии типа М/В, а наружные средства представляют собой обратные эмульсии.

10.2. Пены

10.2.1. Получение и классификация пен

Пены – это высококонцентрированные гетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из пузырьков газа, а дисперсионная среда (жидкая или твердая) образует тонкие пленки между пузырьками газа. Такая структура сближает пены по своим свойствам с высококонцентрированными эмульсиями. Однако устойчивость пен значительно ниже.

В качестве пенообразователя используют различные ПАВ. Пенообразователи делятся на два типа: 1) первого рода (низшие спирты,

кислоты), которые находятся в объеме раствора и в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, неустойчивы и быстро распадаются; 2) второго рода – мыла, мицеллярные растворы ПАВ. Пены с этими ПАВ высокоустойчивы, поскольку на поверхностях раздела образуются прочные гелеобразные пленки. Пенообразующая способность ионогенных ПАВ существенно выше, чем неионогенных, что связано большей скоростью образования адсорбционных слоев у ионогенных ПАВ.

Образование пены происходит при продувании газа через жидкость, при этом пузырьки газа, окруженные адсорбционным слоем из молекул ПАВ, поднимаются к поверхности жидкости и встречают на ней пленку. Если пленка прочна, то пузырьки накапливаются на поверхности.

Твердые пены (твердая дисперсионная среда) получают путем отвердевания растворов или расплавов.

10.2.2. Стабилизация и разрушение пен

Стабильность пен обеспечивают структурно-механические свойства адсорбционно-сольватных слоев и расклинивающие давление. Пены характеризуются дисперсностью, устойчивостью и кратностью.

Дисперсность пен определяют методом микрофотографирования и последующим подсчетом числа пузырьков различных фракций.

Стабильность пен определяют по времени "жизни" свободной пленки или пузырька, а также по времени разрушения столба пены.

Кратность пены определяют как отношение объема пены (V_n) к объему раствора ПАВ ($V_{жс}$), пошедшего на ее образование:

$$\beta = \frac{V_г + V_{жс}}{V_{жс}} = \frac{V_n}{V_{жс}}, \quad (10.1)$$

где $V_г$ – объем газа, пошедшего на образование пены.

Кратность пены достигает значения $10 - 10^2$.

Пенообразование может быть нежелательным в производственных процессах. В таких случаях применяют способы пеногашения, в основе которых лежит разрушение адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. В качестве пеногасителей используют вещества с высокой поверхностной активностью (жиры, масла, воски, высшие спирты, эфиры и др.), но не способные стабилизировать пену, т.е. должны быть более поверхностно-активны чем пенообразователь.

Пеногаситель должен вытеснить пенообразователь и растворить структурированную пленку пены. Также используются механические, термические, ультразвуковые и другие способы пеногашения.

10.2.3. Применение пен

Практическое значение процессов пенообразования очень велико. Их используют в процессах флотации, при интенсификации производственных процессов, при тушении пожаров, в процессе очистки поверхности от загрязнения, в кондитерском производстве, в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности.

10.3. Суспензии

10.3.1. Типы и свойства суспензий

Суспензии – системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. По агрегатному состоянию суспензии схожи с коллоидными растворами и отличаются только более крупными размерами частиц дисперсной фазы. В зависимости от дисперсности твердой фазы суспензии подразделяют на грубые (диаметр частиц более 100 мкм), тонкие (от 0,5 мкм до 100 нм).

Отличие суспензий от коллоидов проявляется в молекулярно-кинетических и оптических свойствах. Явления диффузии и осмоса не свойственны суспензиям, прохождение света через суспензии не вызывает опалесценции, а проявляются в виде мутности, так как световые лучи не рассеиваются, а преломляются и отражаются частицами суспензии.

Седиментационная устойчивость, вследствие крупных размеров частиц, очень мала. В суспензиях твердые частицы могут находиться во взвешенном состоянии непродолжительное время, оседая под действием силы тяжести. Процессам агрегации частиц способствуют силы притяжения различной природы (силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы, связывание частиц макромолекулами длинноцепочечных соединений).

Агрегативная устойчивость суспензий является результатом сил различной природы, препятствующих слипанию частиц: 1) отталкивания, обусловленного двойным электрическим слоем; 2) «энтропийного» отталкивания, проявляющегося, когда частицы сближаются друг с другом на расстояния, при которых адсорбированные на них молекулы ПАВ начинают задевать друг друга углеводородными це-

пями, находящимися в состоянии микроброуновского движения; 3) отталкивания, обусловленного сольватными оболочками. Этот вид отталкивания возникает между частицами, если на их поверхности адсорбируются молекулы растворителя, образуя сольватный слой толщиной в один-два молекулярных диаметра. Образующиеся сольватированные суспензии агрегативно устойчивы без специальных методов стабилизации.

10.3.2. Стабилизация суспензий

Стабилизацию суспензий можно производить полимерами. При этом повышается не только агрегативная устойчивость, но и замедляется седиментация из-за повышения вязкости.

Повышение концентрации дисперсной фазы до предельно возможной величины в агрегативно устойчивых суспензиях приводит к образованию высококонцентрированных систем, называемых *пастами*. Пасты агрегативно устойчивы в присутствии достаточно большого количества стабилизатора, частицы дисперсной фазы в нем хорошо сольватированы и разделены тонкими пленками дисперсионной среды. Дисперсионная среда, из-за малой концентрации, практически вся связана в сольватных пленках, разделяющих частицы. Это приводит к высокой вязкости и некоторой механической прочности таких систем. За счет многочисленных контактов между частицами в пастах может идти образование пространственных структур и наблюдаться явления тиксотропии.

10.4. Аэрозоли

10.4.1. Классификация аэрозолей. Методы получения

Аэрозолями называют свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой или жидкой газообразной дисперсной фазой. По методам получения они подразделяются на диспергационные, образующиеся при измельчении и распылении веществ, и на конденсационные, получаемые конденсацией из пересыщенных паров и в результате химических реакций, протекающих в газовой фазе.

По агрегатному состоянию и размерам частиц дисперсной фазы аэрозоли классифицируют на *туманы* – системы с жидкой дисперсной фазой (размер частиц 10 – 0,1 мкм), *пыли* – системы с твердой дисперсной фазой, образованные путем диспергирования (размер

частиц больше 10 мкм) и *дымы* – системы с твердой дисперсной фазой конденсационного происхождения и размером частиц в пределах 10 – 0,001 мкм.

Встречаются также системы смешанного типа, например аэрозоли в атмосфере промышленных городов, где на частицах сажи, пепла, продуктов сухой перегонки топлива конденсируется влага. Для таких аэрозолей, являющихся одновременно дымом, туманом и пылью, предложено название *смог* [от англ. smog: smo/ke (дым)+fo/g (туман)].

10.4.2. Свойства и особенности аэрозолей

К основным физическими свойствам аэрозолей, связанных с газообразной дисперсионной средой, относятся явления термофореза и термопреципитации (происходят под влиянием градиента температуры) и фотофореза.

Термофорезом называют движение частиц аэрозоля в направлении области более низких температур.

Термопреципитация – это осаждение частиц аэрозоля на холодных поверхностях за счет потери кинетической энергии. Например, это объясняет осаждение пыли на стенах и потолке около обогревательных устройств.

Фотофорез – перемещение частиц аэрозоля при одностороннем освещении. Направление движения зависит от многих свойств частиц – размера, формы прозрачности и т.д.

Явления термо- и фотофореза особенно сильно проявляются в атмосферных аэрозолях при образовании и передвижении облаков и туманов.

Особенности аэрозолей от других типов микрогетерогенных систем связаны с более низкой вязкостью газовой дисперсионной среды. В связи с этим диффузия и седиментация частиц аэрозоля протекают очень быстро.

Также, вследствие различия плотностей и диэлектрических свойств газов и жидкостей электрические свойства аэрозолей сильно отличаются от систем с жидкой дисперсионной средой. Несмотря на то, что в газовой среде отсутствует электролитическая диссоциация и ДЭС, частицы аэрозоля имеют электрические заряды, которые возникают при случайных столкновениях частиц друг с другом или с какой-либо поверхностью. Также возможна адсорбция ионов, всегда встречающихся в атмосфере из-за космических, ультрафиолетовых и

радиоактивных излучений. Таким образом, частицы одинаковых размеров и одного состава могут иметь различные по величине и по знаку заряды, случайно изменяющиеся во времени. Поэтому электрическое состояние частицы можно характеризовать только статическими методами.

10.4.3. Устойчивость и способы разрушения аэрозолей

Аэрозоли являются агрегативно неустойчивыми системами. Длительное существование связано с высокой дисперсностью и малой концентрацией. Это значит что для аэрозолей устойчивость является кинетической, какие-либо термодинамические факторы устойчивости отсутствуют.

К нарушению устойчивости приводят следующие процессы:

- 1) седиментация частиц, которая из-за малой вязкости протекает быстрее чем в системах с жидкой дисперсионной средой;
- 2) коагуляция частиц, протекающая в газовой среде благодаря интенсивному броуновскому движению с большой скоростью, которая еще более возрастает с увеличением концентрации аэрозоля. Ускорению коагуляции способствует повышенная влажность среды;
- 3) влияние температуры, особенно на устойчивость туманов, так как их равновесное состояние возможно лишь при условии равенства давления насыщенного пара дисперсных жидких частиц p и давления насыщенного пара жидкости, из которой они образованы (p_0). При $p > p_0$ происходит испарение капель, а при $p < p_0$ – конденсация.

Для разрушения аэрозолей и улавливания дисперсной фазы применяют различные методы. Борьба с дымами и промышленной пылью ведется с помощью фильтрации газовых потоков через различные фильтры, также используются инерционные пылеуловители и циклоны (осаждение происходит из-за потери частицами под действием силы инерции скорости при смене направления газового потока). Широко применяются мокрые уловители – скрубберы. В них частицы смачиваются и оседают на дно. Эффективна очистка в электрофильтрах (аппарат Коттреля), в которых генерируются отрицательно заряженные газовые ионы и электроны на коронирующем электроде (напряжение 70–100 тыс. вольт). Отрицательные ионы, двигаясь к положительному осадительному электроду, отдают частицам аэрозоля свой заряд, теряя который на положительно заряженном электроде частицы осаждаются.

Эффективность всех этих методов снижается с увеличением дисперсности аэрозолей.

10.4.4. Взрывы пыли

Образование пыли может служить причиной сильных взрывов. Опасность взрыва возможна на всех предприятиях, перерабатывающих в порошкообразное состояние материалы, способные гореть, но в обычном виде вполне безопасные (мука, сахар, сера). Это объясняется тем, что благодаря огромной удельной поверхности дисперсной фазы, а значит, огромной площади ее соприкосновения с воздухом и малой теплопроводности аэрозоля, способствующей местному разогреванию, реакция окисления при сгорании дисперсной фазы аэрозоля идет с колоссальной скоростью, что приводит к взрыву. Взрывы аэрозолей опаснее, чем взрывы газов, так как переход от твердого или жидкого состояния вещества к газообразному сопровождается гораздо большим увеличением объема системы, чем при газовых реакциях.

10.5. Порошки

К аэрозолям по свойствам близко примыкают порошки, которые можно рассматривать как аэрозоли с твердой дисперсной фазой, скоагулировавшие и образовавшие осадок (аэрогель). К порошкам следует отнести также и грубодисперсные системы, которые вследствие большого размера частиц седиментационно неустойчивы. Размеры частиц варьируются в пределах $10^{-8} \div 10^{-4}$ м (порошок, частицы которого имеют размер $10^{-3} \div 10^{-5}$ м называют песок; $2 \cdot 10^{-5} \div 10^{-6}$ м – пыль; менее $2 \cdot 10^{-6}$ – пудра). Порошки обычно полидисперсны, так как проблема получение монодисперсных порошков не решена до настоящего времени.

В зависимости от свойств материала и назначения порошки получают физико-механическими (дробление твердых и распыление жидких материалов) и физико-химическими (различные химические процессы – окисление, восстановление, электролиз и т.д.) способами.

Газообразная дисперсионная среда и высокая концентрация твердых частиц придают порошкам свойства сыпучих тел. С другой стороны, поскольку между частицами порошка площадь контактов мала, а в системе имеются каналы и пустоты, то в целом порошки имеют капиллярную структуру.

К основным характеристикам порошков относятся: насыпная

плотность, слипаемость, сыпучесть (текучесть), гигроскопичность, смачиваемость, абразивность, удельное электрическое сопротивление, горючесть, взрываемость.

Насыпная плотность – это масса единицы объема порошка, свободно насыпанную в какую-либо емкость. В нее входит объем внутренних пор частиц и промежуточное пространство между ними.

Слипаемость – это склонность частиц порошка к образованию агрегатов, что обусловлено когезионным взаимодействием частиц порошка друг с другом.

Сыпучесть (текучесть) – это подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы. На сыпучесть (текучесть) влияет плотность, размер и форма частиц, характер контакта между частицами порошка, влажность, состояние поверхности и степень уплотнения.

Гигроскопичность и смачиваемость порошков – это способность порошка поглощать влагу из окружающей среды. Гигроскопичность обусловлена растворимостью порошка в воде, однако присуща и водонерастворимым порошкам. В этом случае поглощение влаги идет за счет адсорбции молекул воды поверхностью частиц, а затем как капиллярная конденсация в твердых пористых телах.

Смачивание твердых частиц порошка жидкостью происходит в том случае, если оно приводит к понижению поверхностной энергии системы. Процесс смачивания является результатом взаимодействия молекул на границах раздела трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. Наличие или отсутствие смачивания зависит от соотношения сил когезии и адгезии.

Абразивность порошков, характеризующая твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчетов времени износа оборудования и разработки мер предупреждения.

Электрическая проводимость порошков характеризуется величиной удельного электрического сопротивления ($R_{y\partial}$) слоя порошка, которое равно электрическому сопротивлению при прохождении тока через куб порошка со стороной в 1 м. Электрическая проводимость $\chi = 1/R_{y\partial}$ зависит от влажности, температуры, химического состава, размера и плотности упаковки частиц.

Горючесть порошков, также как и пыли, характеризуется такими данными, как температура самовоспламенения в слое порошка, температура вспышки, максимальное давление взрыва, минимальное

взрывоопасное содержание кислорода в пыли и др. Указанные характеристики не являются константами вещества, так как зависят от многих параметров (условия теплоотвода, подвода окислителя, концентрации окислителя и т.д.).

Важным свойством порошков является способность к гранулированию. Гранулированием называется процесс образования конгломератов (гранул) шарообразной или цилиндрической формы, однородных по величине. Этот процесс может идти самопроизвольно, так как приводит к уменьшению поверхностной энергии Гиббса.

Гранулированные порошки широко применяются в промышленности вследствие того, что они обладают меньшей распыляемостью и слеживаемостью, большей стойкостью при хранении, удобством расфасовки.

Обычно гранулирование порошков проводят встряхиванием на вибрирующих плоскостях, а также под действием ультразвука. Для гранулирования необходимо определенное количество жидкости, которая смачивает поверхность частиц, образуя на них слой с повышенной вязкостью, благодаря чему частиц склеиваются.

Контрольные вопросы к разделу

1. Эмульсии. Типы и классификация. Стабилизация и обратимость. Получение и разрушение.
2. Пены. Классификация, получение и разрушение.
3. Суспензии. Типы, свойства, стабилизация.
4. Аэрозоли. Классификация. Методы получения. Устойчивость и способы разрушения аэрозолей.
5. Порошки.

ГЛАВА 11. КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

11.1. Классификация и общая характеристика ПАВ

В данном разделе рассматриваются поверхностно-активные вещества дифильного строения, обладающие рядом специфических свойств, которые обуславливают их широкое применение в различных областях.

По способности к диссоциации в водных растворах поверхностно-активные вещества делятся на **ионогенные** (анионные, катионные и амфотерные) и **неионогенные**.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного аниона. Такие ПАВ наиболее применимы. Они образованы из:

- а) карбоновых кислот и их солей (мыла) общей формулы $R-COOM$ (где M – металл), например, пальмитат или олеат натрия;
- б) алкилсульфатов $ROSO_2OM$;
- в) алкиларилсульфонатов $RarSO_2OM$;
- г) веществ, содержащих другие типы поверхностно-активных анионов, например, фосфатов, тиосульфатов.

В зависимости от назначения соли жирных кислот используют с различными катионами (одно-, двух- и трехзарядные).

В кислых средах соли карбоновых кислот переходят в слабодиссоциированные и малорастворимые кислоты, а в присутствии некоторых ионов (кальций, магний) образуются нерастворимые соли, что резко снижает их эффективность как ПАВ, особенно моющее действие. В этом отношении, большим преимуществом обладают алкилсульфаты и алкилсульфонаты, которые являются солями сильных кислот и могут быть использованы в кислых и солевых растворах.

Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. К катионным ПАВ относятся:

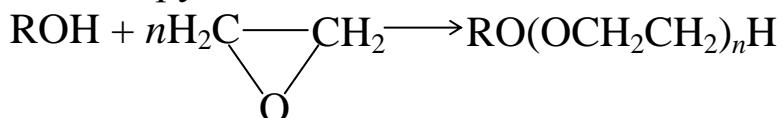
- а) соли первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов;
- б) соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

С помощью катионных ПАВ стабилизируют дисперсные системы с получением положительно заряженных частиц. Катионные ПАВ часто используются в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Амфотерные (амфолитные) ПАВ содержат две функциональ-

ные группы, одна из которых имеет кислый, другая – основной характер, например, карбоксильную и аминную группу. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают анион- или катионактивными свойствами.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют в растворах на ионы. Их получают путем присоединения этиленоксида к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и другим соединениям.



Углеводородный радикал может содержать от 6 до 18 углеродных атомов, а n может изменяться от нескольких единиц до ста. Как правило, неионогенные ПАВ являются смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи. Наличие полиоксиэтиленовой цепи определяют гидрофильные свойства неионогенных ПАВ. Растворимость неионогенных ПАВ зависит от сродства к воде полярных групп: оксиэтиленовых или эфирных цепочек $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$.

В 1949 г. Гриффин предложил систему выбора одного или смеси нескольких ПАВ, в основу которой положен гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). ГЛБ заключается в том, что в молекуле любого поверхностно-активного вещества имеется определенное соотношение, баланс, между гидрофильными и гидрофобными группами. От этого баланса зависит пригодность ПАВ для той или иной цели. Числа ГЛБ для известных ПАВ лежат в пределах от 0 до 40 (ГЛБ 40 обладают наиболее гидрофильные ПАВ).

Величину ГЛБ находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу ПАВ. Групповые числа отражают сродство данной группировки к воде, они приводятся в справочной литературе.

Расчет числа ГЛБ ($N_{ГЛБ}$) проводят по эмпирической формуле Дэвиса

$$N_{ГЛБ} = 7 + \sum n_i \Delta_i, \quad (11.1)$$

где 7 – уровень отсчета;

n_i – число одинаковых групп;

Δ_i – групповое число.

11.2. Мицеллярные растворы ПАВ

Многие ПАВ – мыла, моющие агенты, танниды, некоторые красители, алкалоиды, – являясь истинно растворимыми соединениями,

способны также к образованию мицеллярных коллоидных растворов. При большом разбавлении ПАВ являются истинными растворами, так как находятся в виде отдельных молекул или ионов. С увеличением концентрации ПАВ их дифильные молекулы или ионы, ассоциируя друг с другом, образуют агрегаты, называемые мицеллами.

Мицеллообразование в растворах ПАВ зависит от дифильности молекул и наблюдается у соединений, содержащих не менее 4–5 атомов углерода в цепи.

Процесс мицеллообразования протекает самопроизвольно и обратимо. Обратимые переходы, *молекулярный раствор* \leftrightarrow *мицеллярный раствор* \leftrightarrow *гель*, можно осуществить, изменяя температуру и концентрацию.

Мицеллярные растворы ПАВ являются системами термодинамически устойчивыми, равновесными и обратимыми.

В водных растворах ПАВ движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ за счет их взаимного сродства. Неполярные радикалы объединяются друг с другом, достигая минимального контакта с водной средой. При определенной концентрации возникают мицеллы – агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов. Мицелла характеризуется числом молекул в мицелле (число агрегации) и мицеллярной массой (сумма молекулярных масс молекул входящих в мицеллу). Изменение концентрации ПАВ влияет на форму мицелл (изменяется от сферической до пластинчатой). При высокой концентрации, когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель.

В водных растворах образуются прямые мицеллы, в них полярные группы обращены к воде, а углеводородные цепи образуют область мицеллы – ее ядро.

В неполярных средах образуются обратные мицеллы, строение которых противоположно строению прямых мицелл.

Процесс образования мицелл становится заметно выше некоторой концентрации ПАВ. Концентрацию ПАВ, при которой в его растворе возникает заметное количество мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора, называют **критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)**.

С увеличением концентрации ПАВ сверх ККМ строение частиц усложняется, а размер увеличивается, развивается сплошная гелеоб-

разная структура.

Аналитическое определение ККМ основано на изучении различных свойств раствора, резко изменяющихся при образовании мицелл: поверхностного натяжения, электрической проводимости, осмотического давления, оптических свойств.

На ККМ влияют следующие факторы.

Влияние длины цепи ПАВ. В гомологических рядах с увеличением молекулярной массы ПАВ величина ККМ уменьшается обратнопропорционально поверхностной активности ($KKM \approx 1/G_M$). Для соседних гомологов отношение ККМ имеет значение коэффициента правила Дюкло-Траубе $(KKM)_n / (KKM)_{n+1} \approx \beta = 3.2$.

Влияние добавления электролитов и полярных органических растворителей. В растворах ионогенных ПАВ действие электролитов проявляется более сильно и приводит к значительному снижению ККМ. Основную роль при этом играют концентрация и заряд вводимых противоионов. Это объясняется сжатием диффузного слоя противоионов при введении электролитов, подавлением диссоциации молекул ПАВ и частичной дегидратацией ионов ПАВ. Понижение заряда мицеллы ослабляет электростатическое отталкивание и облегчает присоединение новых молекул к мицелле. Способность ионов электролита снижать ККМ возрастает с уменьшением их гидротированности. На мицеллообразование неионогенных ПАВ введение электролитов никакого влияния практически не оказывает.

Характер влияния введения полярных органических растворителей зависит от молекулярной массы растворителя. Низкомолекулярные соединения (метанол, ацетон) ККМ повышают, так как усиливают растворяющее действие среды. Высокомолекулярные растворители снижают значение ККМ.

Влияние температуры на ККМ. Для ионогенных ПАВ повышение температуры увеличивает ККМ, так как усиливается тепловое движение частиц, что препятствует их агрегации. В то же время увеличение теплового движения уменьшает гидратацию полярных групп ионов ПАВ, способствуя их объединению в мицеллы. Для неионогенных ПАВ увеличение температуры уменьшает ККМ.

11.3. Солюбилизация

Явление растворения веществ в мицеллах ПАВ называется *солюбилизацией*. В водных мицеллярных растворах солюбилизируются

вещества, не растворимые в воде (бензол, красители, жиры). Это обусловлено тем, что внутреннее ядро мицеллы обладает свойствами неполярной жидкости. В органических растворах, в которых внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп, солюбилизируются полярные молекулы воды. Способ включения молекул солюбилизата в мицеллы в водных растворах зависит от природы вещества. неполярные углеводороды, внедряясь в мицеллы, располагаются во внутренних углеводородных ядрах мицелл. Полярные органические вещества встраиваются между молекулами ПАВ так, чтобы их полярные группы были обращены к воде, а липофильные части молекулы ориентированы параллельно углеводородным радикалам ПАВ. Также возможен и другой способ включения солюбилизата в мицеллы, который характерен для неионогенных ПАВ. Молекулы солюбилизата (например, фенола) закрепляются на поверхности мицеллы, не проникая вовнутрь, располагаясь между беспорядочно изогнутыми полиоксиэтиленовыми цепями.

При солюбилизации неполярных углеводородов во внутренней части мицелл углеводородные цепи раздвигаются, и размер мицелл увеличивается. С ростом концентрации ПАВ способность солюбилизировать углеводороды возрастает.

Солюбилизация – процесс самопроизвольный и обратимый; данной концентрации ПАВ и температуре соответствует определенное насыщение раствора солюбилизатом. В результате солюбилизации получают устойчивые дисперсные системы, подобные эмульсиям.

11.4. Применение ПАВ. Моющее действие мыл

Поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в различных отраслях. С помощью ПАВ можно существенно изменять свойства поверхностных межфазных слоев и тем самым влиять на процессы, происходящие на границе раздела фаз.

Наибольшая часть выпускаемых ПАВ расходуется как основа при производстве синтетических моющих средств (детергентов). Механизм моющего действия включает несколько стадий. Моющее средство понижает поверхностное натяжение раствора, что улучшает смачивание загрязненных предметов и проникновение раствора в узкие места, капилляры, поры и т.д. Адсорбция ПАВ на частицах загрязнений и на поверхности обрабатываемого предмета способствует

отрыву частиц от предмета и их стабилизации в растворе. Образующаяся пена обеспечивает унос загрязнений, их флотацию. Солюбилизация масляных загрязнений подтверждается тем, что моющее действие ПАВ проявляется при концентрациях, превышающих ККМ.

Контрольные вопросы к разделу

1. ПАВ. Классификация и общая характеристика. Особенности строения.
2. Растворы ПАВ. Коллоидное состояние.
3. Критическая концентрация мицеллообразования. Влияние различных факторов.
4. Солюбилизация как свойство ПАВ.
5. Применение ПАВ.

ГЛАВА 12. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

12.1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярными соединениями (ВМС) называют вещества, имеющие относительную молекулярную массу от 10000 до нескольких миллионов. Размеры макромолекул могут достигать до 1000 нм и более, соизмеримы с размерами частиц ультрамикроретерогенных дисперсных систем. ВМС, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, называются полимерами.

Высокая молекулярная масса соединений приводит к появлению новых свойств ВМС, которых не было у низкомолекулярного мономера: высокой пластичности и эластичности.

Все свойства ВМС связаны с их строением. Различают три типа структуры цепи (рис. 12.1): *линейные* полимеры, построенные из длинных цепей одномерных элементов; *разветвленные* цепи, имеющие боковые ответвления; и *пространственные*, представляющие собой трехмерную сетку, которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями. Из пространственных полимеров особой группой выделяют полимеры со сшитой структурой, цепи которых сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (в частности сшивка линейных структур серой называется вулканизацией).

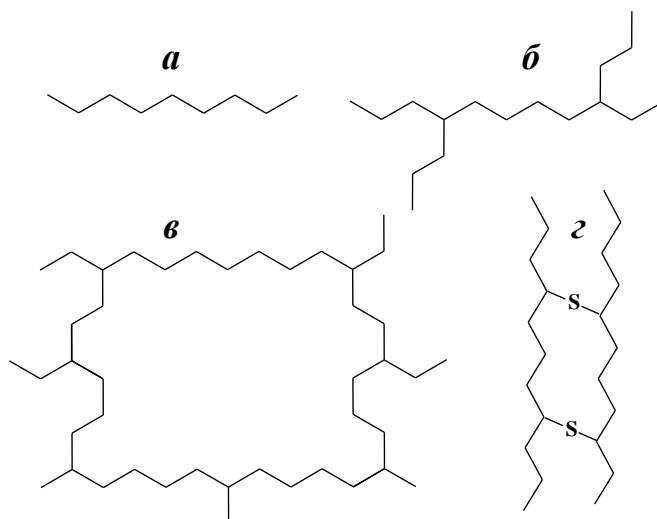


Рисунок 12.1 – Структуры макромолекул полимеров:

a – линейная; *б* – разветвленная;

в – пространственная; *з* – сшитая

Специфические свойства полимеров обусловлены следующими причинами:

- 1) существованием и химических и межмолекулярных типов связи, удерживающих макромолекулярные цепи друг около друга;
- 2) гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

Гибкость цепи и большая молекулярная масса обуславливают такие свойства ВМС и их растворов, как способность образовывать волокна и пленки, эластичность, набухание.

12.2. Свойства ВМС и их получение

Для ВМС более характерна аморфная структура, чем кристаллическая. Температура разложения полимеров существенно ниже температур кипения, это объясняет невозможность перевода ВМС в газообразное состояние. По этой причине для ВМС характерны твердое и жидкое состояния.

В качестве исходных веществ для получения полимеров используют ненасыщенные или полифункциональные низкомолекулярные соединения (мономеры). Основными методами синтеза полимеров являются реакции полимеризации и поликонденсации. Полимеризацией называется реакция соединения молекул мономера, в результате которой образуются макромолекулы, не отличающиеся по составу от исходного мономера. Эта реакция не сопровождается выделением побочных продуктов.

Поликонденсацией называется реакция образования полимера, при которой соединение мономеров сопровождается выделением некоторых простых веществ (вода, аммиак и т.п.).

Процесс образования полимеров из мономеров различного состава называется сополимеризацией. Свойства сополимеров обычно не являются простой суммой соответствующих полимеров.

Число повторяющихся звеньев в макромолекуле называют степенью полимеризации.

Структура полимера зависит от количества функциональных групп в молекуле мономера. Если молекулы мономера бифункциональны, то полимер образуется с линейной структурой. Если реагирующие молекулы мономеров имеют функциональность больше двух, то в процессе полимеризации функциональность растущей молекулы увеличивается и образуется полимер с пространственной структурой.

Линейные полимеры обладают эластическими свойствами, хорошо растворяются. Их применение основано на способности образо-

вывать волокна и нити. При определенных условиях образуются разветвленные полимеры (с боковыми ответвлениями от основной цепи), имеющие промежуточные свойства между линейными и пространственными полимерами. Полимеры с пространственной структурой менее эластичны и обладают большей твердостью. Такой полимер полностью утрачивает растворимость и способен лишь набухать.

12.3. Полиэлектролиты

Полиэлектролитами называют ВМС, имеющие ионогенные группы. По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы.

1. Полиэлектролиты кислотного типа, содержащие группы $-\text{COO}^-$ (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или $-\text{OSO}_3^-$ (агар-агар).
2. Полиэлектролиты основного типа, имеющие, например, группу $-\text{NH}_3$. Такие полимеры получают синтетическим путем.
3. Полиамфолиты – ВМС, содержащие и кислотную и основную группы (белки с группами $-\text{COO}^-$ и NH_3^+ и синтетические полимеры).

12.4. Фазовые состояния ВМС

Фазовое состояние для полимера означает определенную его структуру и характер взаимного расположения молекул. У полимеров отсутствует газообразное состояние по причине слишком больших размеров молекул, которые не могут испаряться. Твердые полимеры существуют в кристаллическом или аморфном состоянии.

Аморфное состояние линейного полимера в зависимости от температуры имеет три физических состояния: упруго-твердое (стеклообразное), высокоэластичное (каучукообразное) и пластическое (вязкотекучее). Взаимные переходы этих состояний сопровождаются изменением механических свойств полимера, которые отображаются термомеханической кривой (рис.12.2).

При низких температурах состояние полимера соответствует стеклообразному или твердоупругому состоянию, т.е. полимер является жестким и почти не деформируется. Повышение температуры до точки T_C , называемой температурой стеклования, приводит к возможности поворота вокруг оси связи C-C. Цепи становятся гибкими, и полимер переходит в высокоэластичное (каучукообразное состоя-

ние). В интервале температур от точки T_C до точки T_T (температуры текучести), полимер становится эластичным, т.е. способным к обратимым деформациям. При дальнейшем нагревании, полимер достигает температуры текучести T_T , т.е. переходит в вязкотекучее состояние. Под действием приложенного усилия макромолекулы смещаются относительно друг друга и после снятия нагрузки не возвращаются в исходное состояние. Полимер деформируется необратимо.

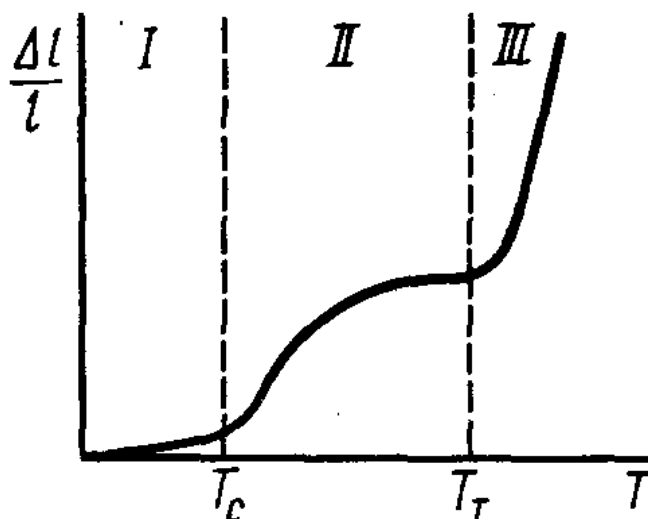


Рисунок 12.2 – Термомеханическая кривая

Способность полимера к необратимой деформации называют пластичностью.

Необратимую деформацию, заключающуюся в постепенном перемещении цепей отдельными участками относительно друг друга, называют *пластическим течением*. При таком течении нарушаются межмолекулярные связи между цепями.

Фазовые переходы зависят не только от природы полимера, но и от молекулярной массы, т.е. от числа звеньев в макромолекуле.

12.5. Набухание

12.5.1. Механизм и виды набухания

Высокомолекулярные соединения могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы (дисперсии). Характер раствора зависит от сродства ВМС к растворителю. В растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов. При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются золи или дисперсии.

Истинному растворению полимеров часто предшествует процесс набухания. Он заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им какого то количества растворителя. При контакте растворителя с полимером начинается взаимная диффузия (осмотический процесс) молекул растворителя в полимер, а макромолекул в растворитель. Однако скорость диффузии в одном и другом направлениях будет различаться в той же пропорции, что и размеры, а также подвижность диффундирующих частиц. Резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС является причиной набухания.

Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая может иметь объемное и массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \text{ или } \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (12.1)$$

где V_0 и V , m_0 и m – соответственно объемы и массы исходного и набухающего полимера.

Более точным является определением α по ее массовому выражению, так как в этом случае результаты измерений не зависят от явления *контракции*. Последнее заключается в том, что объем раствора (смеси) двух жидкостей оказывается меньше, чем сумма объемов взятых вместе жидкостей.

В зависимости от структуры полимера и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным. На рис. 12.3 представлены кинетические кривые для обоих случаев. При ограниченном набухании (кривая 1) α достигает предельного значения, после чего набухание не зависит от времени (так набухает желатин в холодной воде или резина в бензоле). Для неограниченного набухания характерна зависимость (кривая 2), проходящая через максимум, после чего α падает до нуля в результате постепенного растворения полимера (желатин в горячей воде, резина в бензине).

Ограниченность или неограниченность набухания определяются соотношением энергий связей в полимере с энергией сольватации и энтропийным фактором. В линейных и разветвленных полимерах макромолекулы связаны ван-дер-ваальсовыми силами, энергия этих связей невелика, поэтому энергия сольватации и энтропийный фактор уже при комнатной температуре превышают их. При таких условиях набухание идет неограниченно.

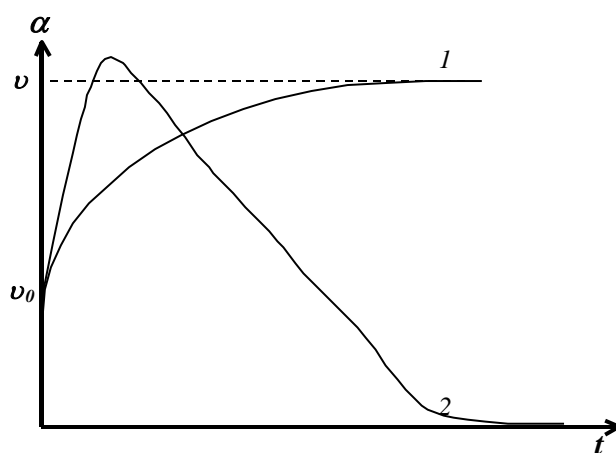


Рисунок 12.3 – Кинетические кривые набухания:
 1 – ограниченное набухание; 2 – неограниченное набухание

Если между цепями полимера имеются химические связи, то для их разрыва недостаточно бывает энергии сольватации и энтропийного фактора. Набухание протекает ограниченно, и полимер превращается в студень. Как видно набухание нельзя считать чисто физическим явлением, при котором молекулы растворителя механически проникают в пространство между цепями полимера. В основе процесса набухания лежит сольватация макромолекулярных цепей. О сольватационном механизме набухания свидетельствует выделение теплоты набухания и *контракция* (уменьшение объема системы). Причиной контракции является ориентация молекул растворителя в сольватных слоях. Набухание, как и сольватация, специфично, так как полимер набухает в растворителе, соответствующем его природе.

Различают межструктурное и внутрискруктурное набухание. При межструктурном набухании молекулы растворителя, диффундируя внутрь аморфного полимера, занимают имеющееся свободное пространство прежде всего между элементами надмолекулярных структур. Если полимер и растворитель близки по природе, молекулы растворителя проникают внутрь надмолекулярных образований, раздвигая сначала отдельные участки макромолекул, а затем и целиком длинные полимерные цепи. Внутрискруктурное набухание сопровождается значительным увеличением объема полимера, расстояние между молекулами увеличивается, связь ослабевает и при величине связи меньше осмотических сил происходит растворение полимера.

12.5.2. Кинетика набухания

Кинетика набухания характеризуется зависимостью степени набухания от времени при данной активности растворителя (давлении

пара). При неограниченном набухании в определенный момент времени растворение приводит к уменьшению массы образца. Кинетические кривые для ограниченного набухания часто представляют аналитически в виде дифференциального уравнения, проинтегрировав которое получают

$$\alpha_{\tau} = \alpha_p \cdot (1 - e^{-k\tau}), \quad (12.2)$$

где α_{τ} и α_p – степень набухания после достижения равновесия и ко времени τ соответственно;

k – константа скорости набухания.

Важными характеристиками ограниченного набухания являются максимальная степень набухания (предельное набухание) α_{\max} и время ее достижения τ_{\max} , определяющие способность полимера поглощать низкомолекулярную жидкость при данной температуре. Чем больше молекулярная масса полимера, тем медленнее происходит процесс набухания.

12.5.3. Давление набухания

При набухании всегда возникает давление набухания. Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, которое можно приложить, чтобы остановить увеличение объема набухающего вещества. Оно аналогично осмотическому давлению (уравнение (3.19)):

$$\pi = -\frac{RT}{V_M} \ln a_{p-ль} = -\frac{RT}{V_M} \cdot \ln \frac{p}{p^0}, \quad (12.3)$$

где \bar{V}_M – парциальный мольный объем растворителя;

$a_{p-ль}$ – активность растворителя.

Уравнение (12.3) позволяет по давлению пара растворителя рассчитать давление набухания. Давление набухания увеличивается с понижением давления пара растворителя, а также при повышении концентрации набухающего вещества в геле. Давление набухания, зная концентрацию сухого ВМС, можно вычислить по уравнению Позняка

$$\pi = k \cdot c^n \text{ или } \ln \pi = \ln k + n \cdot \ln c, \quad (12.4)$$

где k и n – константы, зависящие от природы ВМС и растворителя;

c – концентрация сухого ВМС в набухающем студне.

Давление набухания зависит от степени сшитости полимера. Эта зависимость заметна лишь при достаточно большой степени набуха-

ния. Для полностью набухшего ВМС (при предельном набухании) давление набухания почти линейно зависит от степени сшивки.

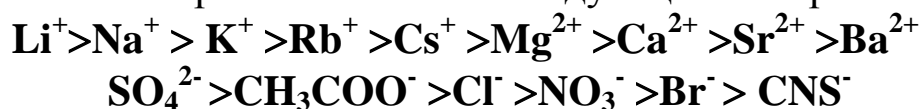
12.6. Растворы высокомолекулярных соединений

12.6.1. Факторы устойчивости растворов полимеров

Растворы полимеров в хорошо растворяющих их жидкостях агрегативно устойчивы. Нарушить устойчивость растворов полимеров можно путем ухудшения растворимости ВМС – введением электролитов или нерастворителей (жидкостей, плохо растворяющих данный полимер). Так, например, для белков и полисахаридов нерастворителями являются этанол и ацетон. Под влиянием электролитов и нерастворителей происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый *высаливанием*. Внешне такой процесс сходен с коагуляцией, однако если для коагуляции требуются малые количества электролита и процесс коагуляции необратим, то для разрушения раствора ВМС требуется большая концентрация электролита, при этом протекает обратимый процесс и наблюдается неподчинение закону Шульца-Гарди. В основе механизма высаливания ВМС лежит процесс дегидратации. Ионы введенного электролита и молекулы спирта как бы "отнимают" большую часть растворителя от макромолекул полимера. Концентрацию электролита, при котором наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания ВМС*.

Высаливающее действие ионов изменяется в соответствии с их гидратируемостью.

По уменьшению высаливающего действия в водных растворах катионы и анионы располагаются в следующие лиотропные ряды:



При добавлении электролитов иногда наблюдается не процесс высаливания, а образование многочисленных жидких капель, которые объединяются между собой и образуют сплошной слой. Происходит расслаивание раствора на слой (нижний), содержащий почти всю дисперсную фазу, и разбавленный раствор (верхний слой). Это явление называется *коацервацией*, а нижний слой – *коацерватом*.

Также одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов при стоянии. Старение вызывается

действием на цепи полимеров кислорода и примесей. В результате происходит разрушение макромолекул или их агрегация.

12.6.2. Осмотическое давление растворов ВМС

В отличие от гидрофобных дисперсных систем осмотическое давление растворов ВМС достаточно значительно и может быть измерено с достаточной точностью. Эти измерения используют для определения молекулярной массы ВМС. При одинаковой массовой концентрации осмотическое давление изменяется обратно пропорционально кубу радиуса частицы

$$\frac{\Pi_1}{\Pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}. \quad (12.5)$$

Данное соотношение выполняется при условии, что изменение размеров частиц не связано с изменением их формы. Отсюда следует, что осмотическое давление растворов ВМС может указывать на протекание процессов агрегации, дезагрегации или конформации. С повышением концентрации ВМС их осмотическое давление перестает подчиняться закону Вант-Гоффа и растет быстрее. Причиной отклонений от закона Вант-Гоффа является гибкость цепей ВМС, которые ведут себя как несколько коротких молекул. В связи с этим Галлер предложил более общее уравнение для осмотического давления реальных растворов

$$\Pi = \frac{c \cdot RT}{M} + bc^2, \quad (12.6)$$

где b – константа, характеризующая отклонения от закона Вант-Гоффа. Она зависит от природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от молярной массы растворенного вещества.

Уравнение (12.6), для нахождения коэффициента можно преобразовать

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc, \quad (12.7)$$

что приводит к возможности определить графическим методом значение осмотического давления и молекулярную массу полимера.

Метод осмометрии является наиболее точным и широко применяемым для определения средней молекулярной массы полимеров-неэлектролитов. Однако при измерении осмотического давления растворов ВМС-полиэлектролитов могут быть ошибки, вызванные при-

существованием электролитов. Во избежание ошибок необходимо вводить поправки на мембранное равновесие, предложенные Доннаном в 1911 г.

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов.

Задерживаемый мембраной ион называют *недиализуемым* ионом. Присутствие недиаizableемого иона приводит к неравномерному распределению ионов по обе стороны мембраны при равновесном состоянии системы.

12.6.3. Вязкость растворов ВМС

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с удлиненными линейными макромолекулами. Растворы полимеров с той же молекулярной массой, но сферической формой молекул имеют меньшую вязкость. Отсюда следует, что вязкость молекул возрастает пропорционально асимметрии их молекул. При одинаковой химической структуре молекул вязкость закономерно возрастает с увеличением молекулярной массы. Вязкость также зависит и от концентрации полимера и межмолекулярных сил взаимодействия.

Растворы ВМС только при очень больших разбавлениях (0,1–0,01%) подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Уравнение Эйнштейна также не применимо к растворам ВМС, так как их вязкость растет с увеличением концентрации не по линейному закону, а быстрее. Повышение температуры и разбавление уменьшают отклонение от законов Ньютона и Пуазейля. Растворы ВМС средних концентраций ведут себя как аномально-вязкие неньютоновские жидкости. Их вязкость не остается постоянной при увеличении напряжения сдвига, а резко падает, пока не достигнет постоянной величины, но на более низком уровне.

Аномалии вязкости растворов ВМС можно объяснить тем, что крупные молекулы полимеров взаимодействуют друг с другом, образуя ассоциаты и легко разрушаемые структуры. Структурированные растворы ведут себя как пластичные системы.

12.6.4. Определение молекулярной массы ВМС

Среднюю (среднеарифметическую) молекулярную массу полимеров можно определить, используя методы, характерные для всех растворов, такие, как эбуллиоскопия и криоскопия, а также методом осмометрии, о котором говорилось выше. Однако эти методы не позволяют судить о средней массе отдельных фракций полимера. Среднюю массу отдельных фракций можно определить, используя среднemasсовую молекулярную массу, определенную методом вискозиметрии. В основе метода вискозиметрии лежит уравнение Штаудингера, при выводе которого использована теория Эйнштейна, согласно которой относительная вязкость (η/η_0) раствора полимера определяется равенством

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha\varphi, \quad (12.8)$$

где α – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсной фазы;
 φ – объемная доля дисперсной фазы.

Преобразуя (12.8), получаем выражение для удельной вязкости

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \alpha\varphi = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{y\partial}. \quad (12.9)$$

Штаудингер показал, что для разбавленных растворов полимеров с жесткими палочкообразными молекулами

$$\frac{\eta_{y\partial}}{c} = KM \quad \text{или} \quad K = \frac{\eta_{y\partial}}{M \cdot c}, \quad (12.10)$$

где K – константа для данного полимергомологического ряда в данном растворителе;
 M – молекулярная масса полимера;
 c – массовая концентрация полимера.

Константу K находят независимым методом, например криометрическим методом определяют молекулярную массу низкомолекулярного члена полимергомологического ряда ($K = \eta_{y\partial}/Mc$).

Согласно (12.10), приведенная вязкость (отношение удельной вязкости к концентрации раствора) раствора полимера при постоянной молекулярной массе не зависит от его концентрации и графически должна соответствовать горизонтальной прямой (рис. 12.4, 1). Однако у большинства полимеров приведенная вязкость возрастает с увеличением концентрации в результате взаимодействия макромолекул (рис. 12.4, 2). Зависимость является линейной только в области

небольших концентраций.

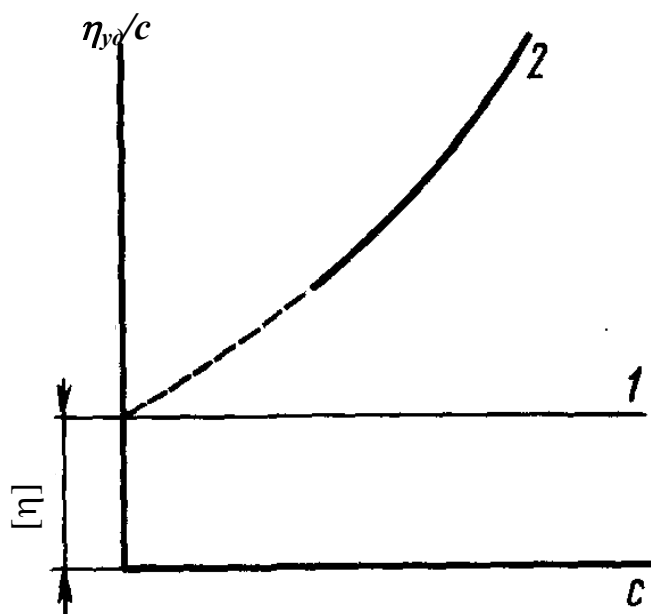


Рисунок 12.4 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера

Обычно определяют приведенную вязкость для нескольких концентраций и полученную кривую экстраполируют к нулевой концентрации. Отсекаемый на оси ординат отрезок дает величину так называемой *характеристической вязкости* $[\eta]$.

В основном постоянная K из уравнения (12.10) зависит от молекулярной массы полимера, уменьшаясь с ростом длины макромолекул. Это объясняется увеличением гибкости макромолекулы с ростом длины цепи и изменением их поведения в потоке.

С учетом взаимодействия макромолекул и изменения константы K с длиной молекулы в настоящее время для определения молекулярной массы наиболее широко используется уравнение Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = KM^a, \quad (12.11)$$

где K и a – постоянные для данного гомологического ряда и растворителя.

Величина a характеризует форму макромолекул в растворе и связана с гибкостью цепей. Значения a обычно лежат в пределах 0,5–1,0. В хорошем растворителе макромолекулы находятся в развернутом состоянии в виде гибких цепей, и растворы имеют большую вязкость. Это соответствует более низким значениям a . В плохом растворителе макромолекулы свертываются в клубки, становясь более жесткими, и вязкость раствора при той же концентрации оказывается меньше.

В общем случае с увеличением жесткости макромолекул величина a приближается к 1. При $a=1$ уравнение (12.11) переходит в уравнение Штаудингера и приведенная вязкость перестает зависеть от формы макромолекул.

12.7. Студнеобразное состояние ВМС

Одной из форм существования коллоидов и полимеров является студнеобразное состояние, промежуточное между жидким и твердым состояниями. На процесс застудневания влияют: концентрация раствора, форма частиц или молекул, температура, действие электролитов и ПАВ. Ускорению застудневания растворов ВМС, в отличие от лиофобных систем, способствуют небольшие концентрации электролитов. Высокие концентрации ПАВ препятствуют застудневанию, так как происходит полный разрыв связей между частицами.

Для наименования структурированных систем приняты термины *гель* и *студень*. Понятия *гель* и *гелеобразование* обычно относят к переходу лиофобных дисперсных систем (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние. Гели являются гетерогенными системами, они двухфазны, как золи и суспензии. Переход растворов полимеров к нетекучей эластичной форме обозначают понятиями *студнеобразование* и *студень*. Полимерные студни могут быть двух типов гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные полимерные студни образуются либо при застудневании растворов линейных и разветвленных ВМС, либо в результате набухания ВМС. В обоих случаях основу студня составляет каркас из цепей полимера, т.е. пространственная сетка, которая пронизывает студень и ограничивает подвижность жидкости, заключенной в ячейках сетки.

Природа связи между элементами, составляющими структуру, у разных студней различна. Узлы сетки могут быть обусловлены водородными связями, взаимодействием электрических зарядов или диполей, а также химическими связями. Прочность студня, связи которого водородные или дипольные (электростатические) мала, такой студень легко плавится или разрушается. Примером таких систем являются студни желатина, агар-агара и т.п.

Каркас студней, образованных при набухании сшитых полимеров, состоит из макромолекулярных цепей, связанных между собой химически с помощью поперечных связей ("сшивок"). Роль сшивок

выполняют атомы серы, кислорода или какие-либо атомные группировки. Такие полимеры образуются при вулканизации, дублении, полимеризации. Примером их являются белки, ионообменные смолы, резина. При химическом взаимодействии возникают прочные связи, поэтому такие студни не способны к плавлению.

Гомогенные студни полимеров относятся к эластичным структурам. Их высокая обратимая деформация обусловлена конформационными изменениями отрезков цепей между сшивками под действием внешней нагрузки.

В термодинамическом отношении эти студни являются однофазными равновесными устойчивыми системами.

Студни полимеров органической природы – это обычное состояние ВМС в биологических объектах. Полимерные студни, насыщенные водой, не препятствуют диффузии ионов и молекул. Однако для диффузии коллоидных частиц сетка студня создает препятствия.

Наличие пространственной сетки в студнях препятствует перемешиванию. По этой причине химические реакции протекают в студнях с небольшой скоростью, их характер зависит от растворимости продуктов. Если образуются нерастворимые вещества, то они отлагаются слоями в виде окрашенных концентрических колец (колец Лизеганга), разделенных прозрачными прослойками, или в виде более сложных рисунков ("лепестков" и т.п.). Такие реакции называют периодическими или ритмическими. Периодические реакции играют большую роль в образовании отложений в тканях живых организмов, геологических процессах. Этими реакциями обусловлены, например, слоистая узорчатость многих минералов, структура камней в почках и печени и т.п.

Гетерогенные полимерные студни могут образоваться при распаде раствора несшитого полимера на две фазы в результате коацервации. Возникает двухфазная неравновесная система. Это может произойти, например, при охлаждении ниже критической температуры. Дисперсная фаза с высокой концентрацией полимера образует каркас студня, в ячейках которого находятся участки фазы, низкоконцентрированной по полимеру (дисперсионная среда). Если фаза, образующая каркас студня, близка по свойствам к твердому телу, то вся система способна к обратимой деформации.

О типе студня судят по характеру его термомеханической кривой и ряду других свойств. Часто встречаются студни смешанных типов.

Для студней, как и для эластичных гелей, характерно явление *синерезиса* – самопроизвольное выделение жидкости. Этот процесс сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки вследствие образования дополнительных контактов между частицами или макромолекулами. При этом объем студня или геля уменьшается, однако сохраняется его первоначальная форма. Термодинамически синерезис обусловлен уменьшением энергии Гиббса пересыщенной системы за счет выделения из нее новой макрофазы.

Синерезис является необратимым процессом и свидетельствует о старении студня или геля. Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций.

Контрольные вопросы к разделу

1. Общая характеристика высокомолекулярных соединений. Структуры ВМС.
2. Способы получения ВМС
3. Фазовые состояния ВМС
4. Набухание. Механизмы набухания. Ограниченное и неограниченное набухание.
5. Растворы ВМС. Высаливание. Коацервация. Вязкость растворов ВМС.
6. Методы определения молекулярной массы полимеров.
7. Студнеобразное состояние растворов ВМС. Синерезис.

Литература

1. Хмельницкий, Р.А. Физическая и коллоидная химия / Р.А. Хмельницкий. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
2. Зимон, А.Д. Физическая химия / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: Химия, 2000. – 320 с.
3. Фролов, Ю.Г. Физическая химия / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. – М.: 1993. – 464 с.
4. Семиохин, А.И. Физическая химия / А.И. Семиохин. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
5. Стромберг, А.Г. Физическая химия/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.
6. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. – М.: Высш. шк., 1990. – 488 с.
7. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев.– М.: Химия, 1978. – 624 с.
8. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – 368 с.
9. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 463 с.
10. Зимон, А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

*Учебное пособие для студентов технологических специальностей
всех форм обучения*

Оффан Казимир Борисович
Ефремов Александр Алексеевич

Редактор А.К. Мокрецова

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.
Подписано в печать 12.07.2007. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Офсетная печать. Объем п.л. Тираж 110 экз. Заказ №
Издательство Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117