

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГБОУ ВО «ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**А.Н. ВАСЮКОВА, О.П. ЗАДАЧИНА, Н.В. НАСОНОВА**

## **ХИМИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ**



**КУРС ЛЕКЦИЙ**

**Благовещенск, 2016**

УДК 541

Химия физическая и коллоидная [Электронный ресурс] : курс лекций /А. Н. Васюкова [и др.]. – Благовещенск: ДальГАУ, 2015. – 237 с.

Составители: Васюкова А.Н., канд. с.-х. наук, доцент;  
Задачаина О.П., канд. хим. наук, доцент;  
Насонова Н.В., канд. хим. наук, доцент

Практикум предназначен для обучающихся очной и заочной формы обучения бакалавриата по направлениям 35.03.03 «Агрономия», 35.03.02 «Агрохимия и агропочвоведение», 35.03.04 «Садоводство» и включает лекции по основным разделам дисциплины «Химия физическая и коллоидная». После каждой лекции приводятся вопросы для самоконтроля, которые будут способствовать закреплению знаний обучающихся.

Рецензент – Перепелкина Л.И., профессор кафедры химии, д-р. с.-х. наук.

Одобрено на заседании кафедры химии (Протокол № 5 от 25 января 2016).

Издательство Дальневосточного ГАУ  
2016

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния вещества   | 4   |
| Первый закон термодинамики. Термохимия                           | 16  |
| Второй закон термодинамики. Энтропия                             | 26  |
| Термодинамика химического равновесия                             | 35  |
| Химическая кинетика  | 45  |
| Влияние различных факторов на скорость химической реакции        | 58  |
| Катализ  | 68  |
| Фазовые равновесия   | 83  |
| Свойства разбавленных растворов неэлектролитов                   | 98  |
| Растворы электролитов  | 111 |
| Электродные равновесия   | 123 |
| Поверхностные явления  | 137 |
| Адсорбция  | 154 |
| Дисперсные системы   | 168 |
| Электрокинетические свойства и устойчивость дисперсных систем    | 179 |
| Молекулярно-кинетические и оптические свойства коллоидных систем | 194 |
| Структурно-механические свойства дисперсных систем               | 211 |
| Микрогетерогенные и грубодисперсные системы                      | 223 |
| Список литературы  | 237 |

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

## План:

1. Введение. Предмет физической химии.
2. Агрегатные состояния вещества.
3. Законы идеальных газов.
4. Молекулярно-кинетическая теория газов.

### 1. Введение. Предмет физической химии



В 1752 г. М.В. Ломоносов первым из учёных прочитал студентам Академии наук в Петербурге курс лекций физической химии. Чтение курса сопровождалось демонстрацией опытов и проведением лабораторных работ. М.В. Ломоносов первый предложил термин «физическая химия» для области наук, промежуточной между химией и физикой и дал этой научной дисциплине следующее определение:

«Физическая химия есть наука, объясняющая на основе положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях».

Таким образом, М.В. Ломоносов рассматривал физическую химию как науку, призванную дать физическое объяснение сущности химических процессов.

Физическая химия - наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики.

Период выделения физической химии в отдельную науку длился более 100 лет. В 1864 году при Харьковском университете Н.Н. Бекетовым было организовано физико-химическое отделение, на котором учёный начал читать курс физической химии. Лишь через 22 года после Бекетова курс физической химии начали читать за границей, и крупным центром бурно развивающейся науки становится Лейпциг.

В настоящее время физическая химия представляет собой самостоятельную дисциплину со своими методами исследования. Она является теоретической основой всей химической науки и технологии химических производств, различных технологических процессов. В производственных и научно-исследовательских лабораториях наряду с химическими методами широко используются различные физико-химические методы анализа - полярография, колориметрия, потенциометрия, хроматография и др. Теоретической основой этих методов является физическая химия.

Понимание механизма химических процессов даёт инженеру и исследователю

возможность сознательно их регулировать. Физическая химия играет большую роль в совершенствовании производственных процессов различных отраслей промышленности, в изучении природных явлений и охране окружающей среды.

Содержание курса физической химии обычно делят на несколько основных разделов, характеризующих направления этой науки и определяющих её предмет:

- Строение вещества и учение о важнейших свойствах веществ, находящихся в газообразном, жидком и кристаллическом состоянии;
- Химическая термодинамика изучает связь между химической и другими видами энергии;
- Химическая кинетика рассматривает скорость и механизм химических реакций, а также явление катализа;
- Учение о химическом равновесии реакций и факторах, влияющих на смещение равновесия;
- Учение о растворах и фазовых переходах рассматривает природу растворов и их важнейшие свойства;
- Электрохимия изучает некоторые особенности свойств растворов электролитов, электролиз, работу гальванических элементов;
- Коллоидная химия - учение о дисперсных системах и поверхностных явлениях - выделена в самостоятельный раздел.

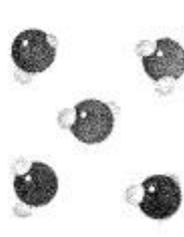
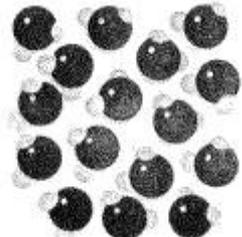
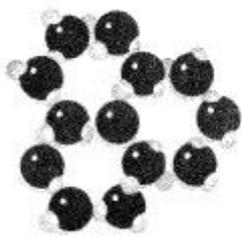
Такое деление всегда в известном смысле условно, т.к. реальный процесс обычно связан с несколькими явлениями и не может рассматриваться в изолированном виде, вне связи с окружающими явлениями.

Традиционно физическую химию начинают изучать с термодинамики, полагая, что основные положения о строении атомов и молекул и газовые законы вам известны из курсов общей химии и физики. Но прежде чем приступать к изучению законов термодинамики, нам нужно ознакомиться с законами, управляющими поведением газов, поскольку газовые системы будут служить нам простейшими термодинамическими моделями.

## **2. Агрегатные состояния вещества**

Окружающий нас мир исключительно сложен по составу, и тем не менее материи свойственны лишь три агрегатных состояния: газообразное, жидкое и твёрдое.

Существование нескольких агрегатных состояний обусловлено различиями в силах притяжения между частицами и характере их теплового движения.



**В твердых телах** силы взаимодействия между молекулами настолько велики, что кинетическая энергия движения молекул

намного меньше потенциальной энергии их взаимодействия. Молекулы совершают непрерывные колебания с малой амплитудой около некоторого постоянного положения равновесия — узла кристаллической решетки.

Твердое тело имеет собственную форму и объём, не растекается по объёму сосуда и не принимает его форму. На микроскопическом уровне атомы соединены друг с другом химическими связями, и их положение друг относительно друга фиксировано. При этом они могут образовывать как жесткие упорядоченные структуры - кристаллические решетки, -так и беспорядочное нагромождение - аморфные тела (именно такова структура полимеров, которые похожи на перепутанные и слипшиеся макароны).

В твёрдом состоянии частицы образуют кристаллическую решётку. Твёрдые тела обладают собственными объёмом и формой.

При повышении температуры амплитуда колебаний частиц возрастает. Для каждого вещества имеется температура, начиная с которой силы притяжения уже не способны преодолеть тепловых колебаний, связи между частицами постоянно рвутся и вновь образуются. Происходит переход из твёрдого состояния в **жидкое**. Кинетическая энергия движения частиц соизмерима с потенциальной энергией их взаимодействия, частицы могут совершать колебательные и вращательные движения и перемещаться относительно друг друга, оставаясь в контакте друг с другом. Это позволяет объяснить текучесть жидкости. Жидкость при заданной температуре занимает фиксированный объём, она принимает форму заполняемого сосуда - но только ниже уровня ее поверхности. На молекулярном уровне жидкость проще всего представить в виде молекул-шариков, которые хотя и находятся в тесном контакте друг с другом, однако имеют свободу перекатываться друг относительно друга, подобно круглым бусинам в банке.

В жидкостях частицы смещаются относительно друг друга. Жидкости текучи, обладают собственным объёмом и принимают форму сосуда.

При дальнейшем повышении температуры тепловые колебания таковы, что частицы становятся практически не связанны друг с другом. Это **газообразное** состояние. В газах расстояния между молекулами в несколько раз превышают размеры самих молекул. Вследствие этого силы взаимодействия между молекулами газа малы и кинетическая энергия теплового движения молекул намного превышает

потенциальную энергию их взаимодействия. Каждая молекула движется свободно от других молекул с огромными скоростями (сотни метров в секунду), меняя направление и модуль скорости при столкновениях с другими молекулами. Газ расширяется, пока не заполнит весь отведенный ему объем. Если рассмотреть газ на молекулярном уровне, мы увидим беспорядочно мечущиеся и сталкивающиеся между собой и со стенками сосуда молекулы, которые, однако, практически не вступают во взаимодействие друг с другом. Если увеличить или уменьшить объем сосуда, молекулы равномерно перераспределятся в новом объеме. Молекулярно-кинетическая теория связывает молекулярные свойства газа с его макроскопическими свойствами, такими как температура и давление.

В газах частицы не связаны друг с другом. Газы обладают малой плотностью, не имеют собственной формы и заполняют весь предоставленный им объём. Следовательно, при изменении внешних условий (температуры и давления) можно осуществить переход от одного агрегатного состояния к другому. Здесь проявляется закон перехода количественных изменений в качественные: с изменением сил взаимодействия между частицами на определённом этапе скачком появляется новое качество. «Агрегатные состояния - узловые точки, где количественные изменения переходят в качественные» (Ф. Энгельс. Диалектика природы).

Выше были описаны три классических агрегатных состояния вещества. Имеется, однако, и четвертое состояние, которые физики склонны относить к числу агрегатных. Это **плазменное** состояние. Плазма характеризуется частичным или полным срывом электронов с их атомных орбит, при этом сами свободные электроны остаются внутри вещества. Таким образом, плазма, будучи ионизированной, в целом остается электрически нейтральной, поскольку число положительных и отрицательных зарядов в ней остается равным. Мы можем наблюдать как холодную и в незначительной степени ионизированную плазму (в люминесцентных лампах), так и полностью ионизированную горячую плазму (внутри Солнца).

При сверхнизких температурах достаточно большое число атомов оказывается в своих минимально возможных квантовых состояниях. Такие частицы - бозоны - не подчиняются принципу запрета Паули и произвольное количество частиц может одновременно находиться в одном состоянии, обладающем наименьшей энергией. Все такие частицы начинают вести себя, как единое целое, образуя новую форму вещества - **конденсат Бозе - Эйнштейна**, который можно считать пятым агрегатным состоянием вещества.

Конденсат Бозе - Эйнштейна теоретически предсказан Альбертом Эйнштейном на основе работ Шатъендраната Бозе в 1925 году. 70 лет спустя, в 1995 году, первый бозе-конденсат был получен в Объединённом институте лабораторной астрофизики

(США). Учёные использовали газ из атомов рубидия, охлаждённый до 5,9 пикокельвин (пК) ( $5,9 \times 10^{12}$  К). За эту работу учёным была присуждена Нобелевская премия по физике 2001 года. Рукопись Эйнштейна, считавшаяся утерянной, была обнаружена в библиотеке Лейденского университета в 2005 году.

Выделение агрегатных состояний веществ несколько условно. Эта условность подтверждается существованием твёрдых аморфных веществ, сохранивших структуру жидкости; полиморфных видов кристаллического состояния; жидких кристаллов; существованием у полимеров особого высокоэластического состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и другими явлениями. В связи с этим в современной физике и физической химии вместо понятия «агрегатное состояние вещества» пользуются более широким понятием фазы.

Фаза – термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний (других фаз) того же вещества.

### 3. Законы идеальных газов

Газовые законы составляют фундамент для изучения более сложных систем, диапазон которых по степени сложности может простираться от простой дождевой капли до целой Вселенной.

Само слово «газ» происходит от слова «хаос». Этот термин был введен в употребление голландским химиком и врачом Ван-Гельмонтом в 1640 г. До него был известен только один вид газообразных тел — воздух. Только Ван-Гельмонт впервые обратил внимание на отличие воздуха от других газов.

Он различал «лесной газ», который теперь называется углекислым, и «сухой газ» — объединенное название различных горючих газов. Конечно, Ван-Гельмонт не имел даже отдаленного представления об атомах или о молекулах, напоминающего наши современные понятия о них. Но, как видим, слово «газ» весьма метко характеризует состояние вещества с хаотическим движением его частиц.

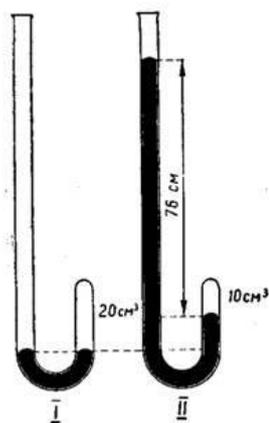
Изучение газообразного состояния привело к установлению понятия об идеальном газе.

**Идеальным** называется воображаемый газ, в котором отсутствуют силы взаимодействия между молекулами, а собственный объем молекул пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда.

Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным (например, кислород и гелий), а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу. Кроме того, внося поправки, учитывающие собственный объем молекул газа и действующие молекулярные силы, можно перейти к теории реальных газов.

Еще до появления молекулярно-кинетической теории опытным путем был установлен целый ряд законов, описывающих поведение идеальных газов. Поэтому их рассматривают как эмпирические законы.

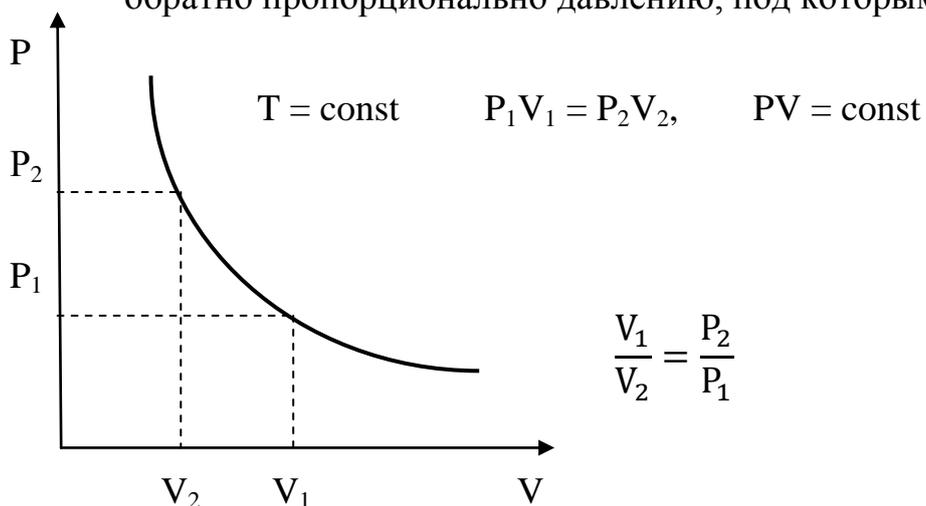
В 1662 году сэр **Роберт Бойль** впервые описал своё открытие, которое скромно назвал гипотезой, и которое стало величайшим открытием XVII века. Сконструировав и построив усовершенствованную версию своего двустороннего воздушно-вакуумного насоса, он решил исследовать, как повышенное и пониженное давление газа в герметичном сосуде, к которому был подключен его новый аппарат, влияет на свойства газов.



Бойль взял U-образную градуированную трубку, один конец которой был запаян, а открытый конец длиннее запаянного. В сосуд заливалась ртуть первоначально в таком количестве, чтобы она заполнила изогнутую часть сифона и стояла на одном уровне в обоих коленах.

При дальнейшем добавлении ртути Бойль отметил, что когда воздух в коротком колене сжимается и его объём уменьшается вдвое, ртуть в более длинном колене трубки стояла на 76 сантиметров выше, чем в другом. Таким образом, он открыл один из фундаментальных физических законов, установив, что изменение объема газа обратно пропорционально изменению давления.

Объём данной массы газа при постоянной температуре изменяется обратно пропорционально давлению, под которым газ находится.



Кривая, изображающая зависимость между давлением и объёмом при постоянной температуре имеет форму гиперболы и называется изотермой.

Пятнадцать лет спустя после опубликования этих исследований Бойлем, т. е. в 1679 году, во Франции аббат **Эдм Мариотт** опубликовал «Речь о природе воздуха», в которой наряду с другими вопросами описывались аналогичные экспериментам Бойля опыты по изучению зависимости между давлением воздуха и занимаемым объёмом.

Мариотт дал существенное уточнение, что обратная пропорциональность объема и давления соблюдается только **при сохранении постоянной температуры**.

Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется изотермическим.

Мариотт ни словом не упоминает о своем предшественнике, словно ему совершенно неизвестны работы Бойля по пневматике. Между тем работы Бойля были широко известны: они публиковались на латинском и английском языке. Впрочем, Мариотт не впервые забыл упомянуть своего предшественника, ведь точно так же в 1673 году в труде о соударениях он ни словом не сказал о работе Гюйгенса, позаимствовав у последнего не только методику эксперимента, но и основы теории.

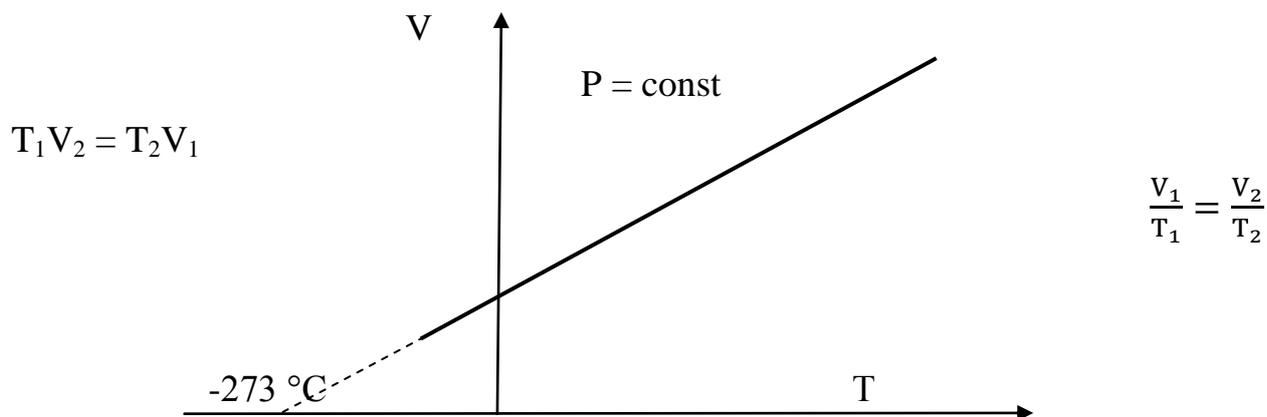
Работа Мариотта значительно уступает работе Бойля в отношении тщательности эксперимента. Осторожный и критически настроенный, Бойль называет открытый им закон только «гипотезой», требующей экспериментального подтверждения. Мариотт провозглашает его законом или правилом природы.

Тем не менее, именно Мариотт (1620—1684) предсказал различные применения закона. Из них наиболее важным был расчет высоты места по данным барометра.

Второй эмпирический закон открыли спустя более чем 100 лет независимо друг от друга французские физики **Жак Александр Сезар Шарль** (1787) и **Жозеф Луи Гей-Люссак** (1802).

При постоянном давлении объём газа линейно зависит от температуры.

При данной массе газа при постоянном давлении отношение объема к абсолютной температуре есть величина постоянная.



Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется изобарным.

На диаграмме в координатах VT этот процесс изображается прямой, называемой изобарой. Экстраполированная прямая пересекает ось температур в точке  $-273,15^\circ\text{C}$ .

Эта температура принята нижним пределом абсолютной температурной шкалы. Позднее эту шкалу стали называть шкалой Кельвина в честь учёного, указавшего на её важное теоретическое значение в термодинамике. Переход из шкалы Цельсия к шкале Кельвина происходит по формуле:  $T = t + 273$

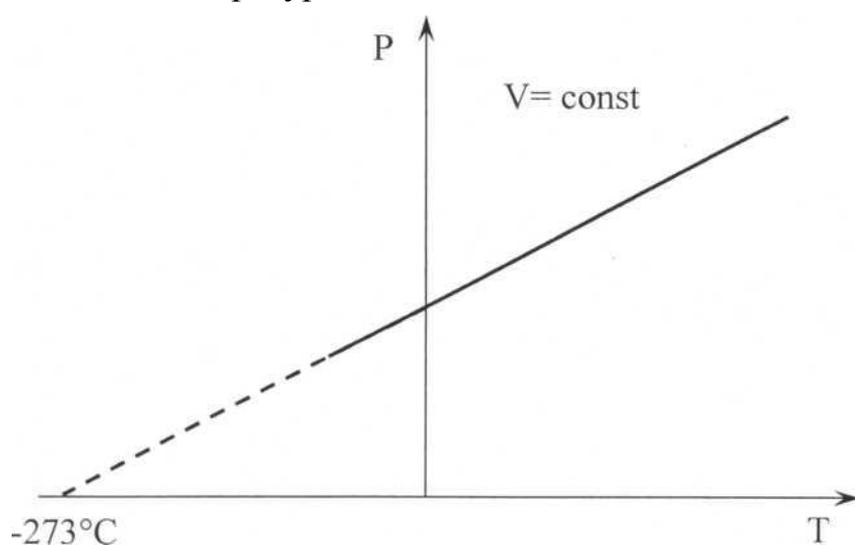
Работа Шарля была опубликована уже после открытия Гей-Люссака. Но изобарный процесс в российских учебниках называют законом **Гей-Люссака**, в англоязычной литературе - законом Шарля.

Неоднозначность терминологии связана с историей открытия газовых законов. Закон объёмов (называемый в русскоязычной литературе законом Гей-Люссака) впервые был опубликован в открытой печати в 1802 году Гей-Люссаком, однако сам Гей-Люссак считал, что открытие первым сделал Шарль в неопубликованной работе, относящейся к 1787 году. За кем бы ни оставался приоритет этого открытия, Гей-Люссак первым продемонстрировал, что закон применим ко всем газам, а также к парам летучих жидкостей при температуре выше точки кипения.

Изохорный процесс - это процесс, происходящий при постоянном объеме:  $V = \text{const}$ .

Закон изохорного процесса экспериментально исследовали независимо друг от друга французские физики Жак Шарль (1787) и Жозеф Гей-Люссак (1802). Этот закон в российских учебниках называют законом **Шарля**, в англоязычных - законом Гей-Люссака:

При постоянном объеме отношение давления к абсолютной температуре есть величина постоянная:



$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

$$T_1 P_2 = T_2 P_1$$

График зависимости давления от температуры при постоянном объеме называется изохорой.

В 1834 году французский инженер-физик Бенуа Поль Эмиль Клапейрон объединил законы Бойля-Мариотта и Шарля-Гей-Люссака и получил выражение общего газового закона - функциональную зависимость между параметрами ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ ),

характеризующими состояние системы:

$$PV = \text{const} \text{ (при } T = \text{const}); \quad \frac{V}{T} = \text{const} \text{ (при } P = \text{const});$$

$$\frac{P}{T} = \text{const} \text{ (при } V = \text{const}) \qquad \frac{PV}{T} = \text{const}$$

В 1874 году Д.И. Менделеев объединил общий газовый закон и закон Авогадро, учитывающий, что в равных объёмах газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое количество молекул. Оказалось, что константа в уравнении состояния должна быть одинакова для одного моля любого газа. Ряд экспериментов

подтвердил это. Поэтому

$$\frac{PV}{T} = R \text{ или } PV = RT$$

Эта общая для всех газов постоянная, обозначаемая  $R$ , называется универсальной газовой постоянной. Числовое значение определим из формулы, полагая, что моль газа находится при нормальных условиях ( $p_0 = 1,013 \times 10^5 \text{ Па}$ ,  $T_0 = 273,15 \text{ К}$ ,  $V_m = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ),  $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Уравнению  $PV = RT$  удовлетворяет лишь идеальный газ, и оно является уравнением состояния идеального газа, называемым также уравнением Менделеева-Клапейрона (в Европе, по крайней мере). По существу, этот закон позволил ввести все ранее сделанные эмпирические заключения о характере поведения газов в рамки новой молекулярно-кинетической теории.

От уравнения для одного моля газа можно перейти к уравнению Менделеева-Клапейрона для произвольной массы газа:

$$PV = \frac{m}{M} RT = \frac{N}{N_A} RT = nRT \quad PV = nRT$$

Строго говоря, этот закон в точности выполняется только для идеального газа. Идеальный газ представляет собой упрощенную математическую модель реального газа: молекулы считаются движущимися хаотически, а соударения между молекулами и удары молекул о стенки сосуда - упругими, то есть не приводящими к потерям энергии в системе. Такая упрощенная модель очень удобна, поскольку позволяет не учитывать силы взаимодействия между молекулами газа. И это себя оправдывает, поскольку в природных условиях поведение большинства реальных газов практически не отличается от поведения идеального газа - отклонения в поведении практически всех природных газов, например атмосферного азота и кислорода, от поведения идеального газа не превышают 1%. Это позволяет ученым включать уравнение состояния идеального газа даже в весьма сложные теоретические расчеты. Например, астрономы при моделировании горячих звезд обычно считают вещество звезды

идеальным газом и весьма точно прогнозируют давления и температуры внутри них.

В модели идеального газа не учитывается собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия. Во-первых, при очень сильном сжатии газов объем незанятого молекулами пространства становится сравним с объемом, занимаемым самими молекулами; а во-вторых, при низких температурах становится заметным взаимодействие между молекулами. Поэтому для описания поведения газа при достаточно больших плотностях (больших давлениях) уравнения состояния идеального газа не пригодны.

Молекулы упруги, свободны, малы, но не бесконечно малы. Если сами они занимают некий объем, то объём, доступный для движения, уже не будет совпадать с наблюдаемым объемом  $V$ , а несколько меньше на величину  $b$ , которая учитывает размеры молекул. Тогда с учётом поправки на собственный объём молекул уравнение состояния будет иметь вид:

$$P(V - b) = RT$$

Это соотношение называют уравнением состояния Клаузиуса в честь немецкого физика Рудольфа Клаузиуса, который сыграл большую роль в развитии термодинамики.

Кроме того, молекулы не свободны от влияния друг на друга. При сближении они притягиваются, так, мы знаем, происходит в жидкостях. При больших давлениях молекулы «сдерживают» друг друга, уменьшая давление на стенки сосуда. Наблюдаемое давление  $P$  не равно  $RT/V$ , а  $(RT/V - a/V^2)$ ,

где  $a/V^2$  - поправка к давлению, введённая в 1879 г. Ван-дер-Ваальсом.

Уравнение для реальных газов принимает вид: 
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Это уточненный газовый закон, называемый законом Ван-дер-Ваальса. Новая формула достаточно хорошо описывает поведение реальных газов, предсказывая отклонения от закона Бойля в обширной области давлений вплоть до тысяч атмосфер и даже ниже критической температуры. Она сводится к старой формуле, когда  $V$  велик, например, для воздуха при атмосферном давлении или ниже.

Кроме уравнения Ван-дер-Ваальса было предложено много других эмпирических уравнений состояния реальных газов. Некоторые из них дают лучшее согласие с опытом за счет большого числа входящих в них феноменологических постоянных. Однако при качественном исследовании поведения реальных газов использование уравнения Ван-дер-Ваальса более удобно, благодаря его простоте и понятному физическому смыслу.

До сих пор мы говорили о давлении какого-нибудь одного газа — кислорода, водорода и т. п. Но в природе и в технике мы очень часто имеем дело со смесью

нескольких газов. Самый важный пример этого - воздух, являющийся смесью азота, кислорода, аргона, углекислого газа и других газов. От чего зависит давление смеси газов?

Точное исследование давления смеси газов впервые произведено в 1809 г. английским химиком Джоном Дальтоном.

Давление, которое будет иметь каждый из газов, составляющих смесь, если удалить остальные газы из объема, занимаемого смесью, называют парциальным давлением этого газа.

Дальтон нашел, что давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений (закон Дальтона), т. е.

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Где  $P_1, P_2, P_n$  - парциальные давления газов, составляющих газовую смесь.

#### **4. Молекулярно-кинетическая теория газов.**

Первоначально законы идеальных газов были установлены опытным путём. Теоретическое истолкование и обоснование этих законов было дано позже на основе молекулярно-кинетической теории. Основные положения молекулярно-кинетической теории были сформулированы в середине XVIII века русскими учёными М.В. Ломоносовым и Д. Бернулли. Отдельные вопросы теории уточнялись и развивались в течение последующих ста лет в работах Дальтона, Клаузиуса, Максвелла, Больцмана, Клаузиуса и других учёных. В настоящее время молекулярно-кинетические представления широко используются естественными науками.

В основе теории лежит несколько допущений.

1. Молекулы газа постоянно движутся прямолинейно до тех пор, пока не столкнутся со стенками сосуда или с другими молекулами.
2. Сталкиваясь со стенками сосуда, молекулы газа оказывают на них давление. Уменьшение объёма сосуда приводит к более частому столкновению с его стенками, т.е. к увеличению давления.
3. Увеличение температуры газа сопровождается ростом кинетической энергии его молекул а значит и скорости движения их, и частоты столкновения их со стенками сосуда, т.е. сопровождается увеличением давления.
4. Происходящие соударения абсолютно упруги - молекулы отскакивают без потери - в среднем - кинетической энергии.
5. Суммарный объём молекул пренебрежимо мал по сравнению с общим объёмом газа. Расстояния между молекулами значительно превышает их размеры, так что молекулы испытывают силовое воздействие только в момент соударения с себе подобными.

Во второй половине XIX века столь простая внешне картина атомно-молекулярной структуры газов усилиями ряда физиков-теоретиков развилась в мощную и достаточно универсальную теорию. Поскольку молекулы постоянно находятся в движении и, как следствие, обладают кинетической энергией, эта теория и получила название молекулярно-кинетической теории газов.

Исходя из этих допущений, Клаузиус вывел уравнение кинетической теории

$$PV = 1/3 mN \bar{u}^2 \quad \bar{u}^2 = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

где  $m$  - масса одной молекулы,  $N$  - число молекул,  $\bar{u}$  - среднеквадратичная скорость. Путём несложных математических выкладок из уравнения кинетической теории могут быть выведены законы идеальных газов. Молекулярно-кинетическая теория газов не только качественно описывает явления в газах, но и количественно объясняет зависимость между его параметрами.

Важность информации о законах движения отдельных атомов и молекул очень хорошо выразил Фейман в своих лекциях: «Если бы в результате какой-то мировой катастрофы все накопленные научные знания оказались бы уничтоженным, и к грядущим поколениям живых существ перешла бы только одна фраза, то какое утверждение, составленное из наименьшего количества слов, принесло бы наибольшую информацию? Я считаю, что это - атомная гипотеза: все тела состоят из атомов - маленьких телец, которые находясь в непрерывном движении, притягиваются на небольшом расстоянии, но отталкиваются, если одно из них плотнее прижать к другому. В одной этой фразе содержится невероятное количество информации о мире, стоит лишь приложить к ней немного воображения и чуть соображения». Эта информация часто формулируется в виде трех основных положениях молекулярно-кинетической теории:

- вещество состоит из частиц,
- эти частицы взаимодействуют между собой и
- всегда хаотически движутся.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. При каких условиях свойства реального газа приближаются к свойствам идеального газа?
2. Можно ли безгранично сжимать реальный газ?
3. Каков физический смысл постоянных в уравнении состояния реального газа?
4. Можно ли, зная температуру и давление газа, определить число молекул в единице объема?
5. Чем обусловлена малая сжимаемость жидкостей?
6. В чем состоит основное различие в строении кристаллических и аморфных тел?

## ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

### План:

1. Основные понятия и определения
2. Формулировки и математические выражения I закона термодинамики
3. Приложение I закона термодинамики к химическим реакциям. Законы термохимии

### 1. Основные понятия и определения

Важнейшая особенность химических реакций связана с тем, что они обычно сопровождаются выделением или поглощением энергии в различных формах: световая, электрическая, тепловая.

Таким образом, в химии приходится иметь дело и с веществом, и с энергией. Вопросами изменения энергии занимается термодинамика - наука, которая изучает следующие вопросы:

1. Переходы энергии из одной формы в другую.
2. Энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания.
3. Возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в заданных условиях.

«**Термодинамика**» (term – теплота, dynamo – движение) – это наука, изучающая общие закономерности протекания процессов, сопровождающихся выделением, поглощением и превращением энергии.

*Химическая термодинамика* изучает взаимные превращения химической энергии и других ее форм – тепловой, световой, электрической и т.д., устанавливает количественные законы этих переходов, а также позволяет предсказать устойчивость веществ при заданных условиях и их способность вступать в те или иные химические реакции. *Термохимия*, являющаяся разделом химической термодинамики, изучает тепловые эффекты химических реакций.

Лорд Кельвин как-то заметил, что всю науку можно разделить на физику и собирание марок. Любая отрасль науки не может называться наукой, пока она остаётся лишь набором несвязанных между собой фактов. Только когда сформулированы и экспериментально проверены общие законы, можно сказать, что совершился переход от простого описания к науке. В химии переход от «собирания марок» к науке произошёл в связи с развитием термодинамики.

Объектом изучения термодинамики является термодинамическая система.

Термодинамической системой называют тело или группу тел, отделённых от окружающей среды реальными или воображаемыми границами.

По отношению к внешней среде термодинамические системы можно разделить на три группы:

#### Классификация термодинамических систем

| Вид системы   | Характеристика   | Примеры  |
|---------------|--|--|
| Открытая      | Возможен обмен с внешней средой веществом и энергией                 | Человеческое тело, открытая колба с реагентами |
| Закрытая      | Невозможен обмен с внешней средой веществом, возможен обмен энергией | Закрытая колба с реагентами                    |
| Изолированная | Невозможен обмен с внешней средой ни веществом, ни энергией          | Термос, сосуд Дьюара                           |

Системы могут отличаться количеством фаз.

В **гомогенной** системе все вещества находятся в одном агрегатном состоянии, в одной фазе.

В **гетерогенной** системе вещества находятся в различных агрегатных состояниях, нескольких фазах.

**Фаза** - это однородная часть системы, одинаковая по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других фаз системы поверхностью раздела.

Примером гомогенной системы может служить водный раствор. Но если раствор насыщен и на дне сосуда есть кристаллы солей, то рассматриваемая система – гетерогенна (есть граница раздела фаз). Другим примером гомогенной системы может служить простая вода, но вода с плавающим в ней льдом – система гетерогенная.

Одна и та же система может находиться в различных состояниях. Для характеристики состояния системы используются такие измеримые свойства, как масса ( $m$ ), температура ( $T$ ), объем ( $V$ ), давление ( $P$ ), концентрация ( $C$ ) и др. - термодинамические параметры.

**Термодинамические параметры состояния** – величины, которые характеризуют состояние системы и могут быть непосредственно измерены.

Изменение хотя бы только одного термодинамического параметра приводит к изменению состояния системы в целом.

Математическое уравнение, которое связывает параметры состояния, называется уравнением состояния. Например: для идеального газа

$$PV = nRT$$

На основании параметров состояния можно определить другие, более сложные, переменные величины, которые также используются для характеристики состояния системы и тех изменений, которые в ней происходят - термодинамические функции.

**Термодинамические функции** это переменные величины, которые не могут быть непосредственно измерены и зависят от параметров состояния.

Это внутренняя энергия  $U$ , теплота  $Q$ , механическая работа  $A$ , энтальпия  $H$ , энтропия  $S$  и др. Термодинамические функции бывают двух видов: функции состояния и функции процесса.

Изменения **функций состояния** не зависят от пути и способа проведения процесса, а зависят от начального и конечного состояния системы ( $U, H, S, G$ ).

Изменение **функций процесса** зависит от условий и пути протекания процесса ( $A, Q$ ).

Любая термодинамическая система состоит из атомов и молекул, находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой их движения и взаимодействия является внутренняя энергия.

**Внутренняя энергия  $U$**  это функция состояния, которая характеризует общий запас энергии системы. Она включает кинетическую энергию движения и потенциальную энергию взаимодействия частиц, составляющих систему, зависит от природы вещества и температуры.

Она не включает потенциальную энергию положения системы в пространстве и кинетическую энергию движения системы как целого. Определить абсолютное значение внутренней энергии невозможно, поскольку не существует такого состояния, при котором  $U=0$ . Поэтому в термодинамике рассматривается изменение внутренней энергии  $\Delta U$ , которое представляет собой разность величин  $U$  в конечном и начальном состояниях:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$\Delta U > 0$  – внутренняя энергия при протекании процесса возрастает;

$\Delta U < 0$  – внутренняя энергия убывает;

$\Delta U=0$  – внутренняя энергия не изменяется.

Внутренняя энергия относится к *функциям состояния*, т.е. величинам, которые *зависят только от состояния системы и не зависят от ее предыстории*. Следовательно, изменение внутренней энергии в ходе процесса зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути протекания процесса. Напротив, работа зависит от пути протекания процесса, и поэтому не обладает свойствами функции состояния, как «запас работы», которую может совершить система.

Основными способами передачи энергии являются теплота и работа.

**Работа** процесса – это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии и не зависящая от температуры этих тел.

Положительной считается работа, выполненная системой. Если перед работой стоит знак «минус», значит, работа выполняется над системой. Работа является функцией процесса.

**Теплота** – это энергия, передаваемая системе, пропорциональная массе системы и изменению температуры.

Теплота является функцией процесса. Если теплота поглощается системой, величина  $Q$  берется со знаком «плюс», если отдается, то со знаком «минус».

*Единицей измерения* работы, теплоты и внутренней энергии в системе СИ служит *джоуль* (Дж). 1 джоуль – это работа силы в 1 ньютон на расстоянии 1 м (1 Дж = 1 Н·м)

**Термодинамическим процессом** называется всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра.

Процессы при постоянной температуре называют изотермическими, при постоянном объеме - изохорными, при постоянном давлении - изобарными.

#### Классификация термодинамических процессов

| Процесс        | Условия  |
|----------------|--|
| Изотермический | Постоянная температура: $T = \text{const}$                       |
| Изобарный      | Постоянное давление: $P = \text{const}$                          |
| Изохорный      | Постоянный объем: $V = \text{const}$                             |
| Адиабатический | Отсутствие теплообмена между системой и внешней средой:<br>$Q=0$ |

## 2. Формулировки и математические выражения I закона термодинамики

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает **первый закон термодинамики**:

$$Q = A + \Delta U$$

$$\text{т.к. } A = P\Delta V, \quad Q = p\Delta V + \Delta U$$

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии:

Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего; переход её из одного вида в другой происходит в строго эквивалентных количествах.

В данном случае

Теплота, подводимая к системе, расходуется на совершение работы и увеличение внутренней энергии системы.

Основными способами передачи энергии являются теплота и работа. Именно их взаимное превращение и рассматривает термодинамика.

Невозможно построить вечный двигатель первого рода (perpetuum mobile), т.е. машину, дающую работу без затраты эквивалентного количества теплоты.

Первый закон термодинамики имеет разные математические выражения в приложении к различным системам.

В **изолированных системах** (не имеют обмена с внешней средой ни веществом, ни энергией) происходит циклический процесс перехода теплоты в работу и обратно между частицами, составляющими систему:

$$\oint A = I \oint Q$$

где  $I$  – механический эквивалент теплоты (постоянная Джоуля).

В **закрытых системах** (обмениваются с окружающей средой энергией в форме теплоты или работы, но не обмениваются с ней веществом) теплота расходуется на совершение работы и увеличение внутренней энергии системы:

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U$$

В **открытых системах** (могут обмениваться с окружающей средой и энергией и веществом) передача вещества учитывается при помощи химического потенциала  $\mu_i$ :

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \mu_i dn_i$$

$$\Delta Q = \Delta A + \Delta U + \sum_1^i \mu_i dn_i$$

Первый закон имеет также разные математические выражения для разных процессов:

В изотермическом процессе ( $T=\text{const}$ ) теплота расходуется на совершение работы, а внутренняя энергия постоянна ( $\Delta U=0$ ).  $Q_T = A$

$$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

В изохорном процессе ( $V=\text{const}$ ) теплота расходуется на приращение внутренней энергии системы:  $Q_V = \Delta U \quad A = 0$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$$

где  $C_V$  – изохорная теплоёмкость (количество теплоты, необходимое для нагревания единицы количества вещества на 1 К).

В адиабатном процессе ( $Q=\text{const}$ ) работа совершается за счёт убыли внутренней энергии:  $A = -\Delta U \quad A = nC_V(T_1 - T_2)$

В изобарном процессе ( $P=\text{const}$ ) применяется выражение первого закона термодинамики для закрытых систем:

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V \quad A = P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = (U_2 - U_1) + (PV_2 - PV_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Обозначая  $(U + PV) = H$ , получим функцию  $H$ , которая носит название энтальпия процесса. Тогда

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = nC_V(T_2 - T_1)$$

Изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) - тепловой эффект изобарного процесса. Поскольку значение  $\Delta H$  определяется разностью  $H_2$  и  $H_1$  и не зависит от пути и способа проведения процесса, энтальпия является функцией состояния системы (так же как и  $U$ ). Она и введена для придания тепловому эффекту свойства функции состояния, поскольку теплота, как и работа, не является функцией состояния.

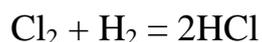
Для реакций, протекающих с участием газов, энтальпия связана с внутренней энергией системы выражением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газов в результате реакции.

Обычно  $\Delta nRT \ll \Delta H$  и разница становится существенной лишь при высоких температурах. Если реакция протекает без изменения числа молей ( $\Delta n=0$ ), справедливо равенство  $\Delta H = \Delta U$ .

К таким реакциям, например, относится реакция синтеза газообразного хлороводорода:



### 3. Приложение I закона термодинамики к химическим реакциям. Законы термохимии

В ходе химических реакций теплота выделяется или поглощается.

Тепловой эффект реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается в результате этой реакции.

Поскольку большинство реакций протекает при постоянном давлении, то тепловой эффект реакции равен теплоте изобарного процесса и выражается через функцию, называемую «энтальпия» ( $en$  – внутри,  $talpo$  – теплота – теплосодержание).

$$Q_p = \Delta H$$

В экзотермических реакциях теплота выделяется, энтальпия (теплосодержание) системы убывает:  $\Delta H < 0$ .

В эндотермических реакциях теплота поглощается, энтальпия возрастает:  $\Delta H > 0$ .

В старой химической литературе была принята *противоположная* система знаков (!) ( $Q > 0$  для экзотермических реакций и  $Q < 0$  для эндотермических).

Как и другие функции состояния, энтальпия зависит от количества вещества, поэтому ее изменение ( $\Delta H$ ) обычно относят к 1 моль вещества и выражают в кДж/моль.

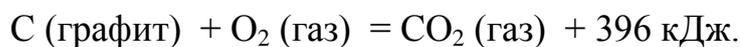
Обычно функции системы определяют при стандартных условиях, в которые, кроме параметров стандартного состояния, входит стандартная температура  $T = 298,15 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Температуру указывают в виде нижнего индекса ( $\Delta H^\circ_{298}$ ).

**Термохимические уравнения** реакций – уравнения, в которых указан тепловой эффект, условия реакций и агрегатные состояния веществ.

Например,



Тепловой эффект можно записать в уравнении реакции:



В настоящее время первая форма записи употребляется чаще.

Особенности термохимических уравнений.

а) Тепловой эффект зависит от массы реагирующего вещества, поэтому его обычно рассчитывают на один моль вещества. В связи с этим в термохимических уравнениях можно использовать дробные коэффициенты. Например, для случая образования одного моля хлороводорода термохимическое уравнение записывается так:

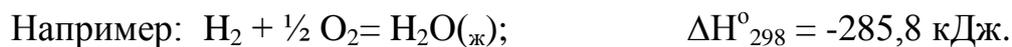


$$\Delta H^\circ_{298} = -92 \text{ кДж}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -184 \text{ кДж.}$$

б) Тепловые эффекты зависят от агрегатного состояния реагентов; оно указывается в термохимических уравнениях индексами: ж - жидкое, г - газообразное, т - твердое или к - кристаллическое, р - растворенное.



Переходы между агрегатными состояниями (*фазовые переходы*) сопровождаются выделением или поглощением тепла:



в) С термохимическими уравнениями можно производить алгебраические действия (их можно складывать, вычитать, умножать на любые коэффициенты вместе с тепловым эффектом).

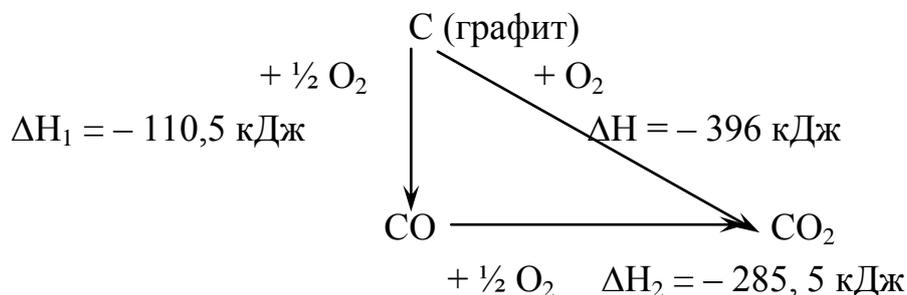
Термохимические уравнения более полно, чем обычные, отражают происходящие при реакции изменения - они показывают не только качественный и количественный состав реагентов и продуктов, но и количественные превращения энергии, которыми данная реакция сопровождается.

Тепловые эффекты химических реакций определяют либо опытным путём, либо теоретически, используя законы термохимии.

Основным законом термохимии является **закон Гесса**:

Суммарный тепловой эффект реакции не зависит от пути, по которому протекает реакция, а зависит только от начального и конечного состояния системы (Гесс Г.И., 1840)

Проиллюстрировать этот закон можно на примере реакции образования оксида углерода. Из С и O<sub>2</sub> его можно получить двумя путями: непосредственным сжиганием углерода до CO<sub>2</sub> или с промежуточным образованием угарного газа СО и сжиганием его до CO<sub>2</sub>. Подсчёт тепловых эффектов доказывает справедливость закона Гесса:



Очевидно, пользуясь законом Гесса, можно находить теплоту реакций, которые невозможно определить экспериментально.

Таким образом, достаточно измерить тепловые эффекты ограниченного числа реакций, чтобы затем теоретически вычислить тепловой эффект любой реакции.

Тепловые эффекты реакций простых веществ представляют собой теплоты образования продуктов этих реакций:

Теплота, которая выделяется или поглощается при образовании 1 моль сложного вещества из простых веществ, называется теплотой его образования.

На практике табулированы *стандартные энтальпии образования*  $\Delta H_f^\circ$ , измеренные при  $T=298,15$  К ( $25^\circ\text{C}$ ) и давлении  $p = 101,325$  кПа (1 атм), т.е. при *стандартных условиях*. (**Не путать стандартные условия с нормальными!**)



Стандартные энтальпии образования простых веществ приняты равными нулю. Если простое вещество может существовать в виде нескольких аллотропных модификаций, то  $\Delta H^\circ = 0$  приписывается самой устойчивой при стандартных условиях форме, например, кислороду, а не озону, графиту, а не алмазу:



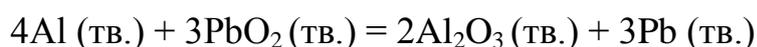
Для расчёта тепловых эффектов химических реакций пользуются следствиями из закона Гесса:

**Следствие 1.** Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования продуктов за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.

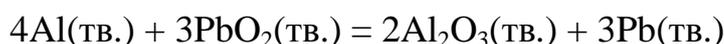
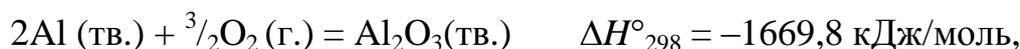
Для реакции  $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^\circ = (c\Delta H^\circ_{298, \text{C}} + d\Delta H^\circ_{298, \text{D}}) - (a\Delta H^\circ_{298, \text{A}} + b\Delta H^\circ_{298, \text{B}})$$

Вычислим стандартную энтальпию реакции:



Стандартные энтальпии образования найдем по справочным данным:



$$\Delta H_f^\circ_{298} \quad 0 \quad 3 \cdot (-276,6) \quad 2 \cdot (-1669,8) \quad 0$$

$$\Delta H^\circ_{298} = 2 \cdot (-1669,8) - 3 \cdot (-276,6) = -2509,8 \text{ кДж.}$$

Второе следствие закона Гесса удобно для расчёта тепловых эффектов реакций с участием органических веществ:

**Следствие 2.** Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

При этом теплота сгорания определяется в предположении полного сгорания: углерод окисляется до  $\text{CO}_2$ , водород - до  $\text{H}_2\text{O}$ , азот - до  $\text{N}_2$ .

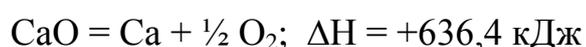
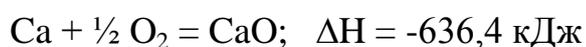
Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества ( $\Delta H^\circ_{\text{сг.}}$ ).

При этом очевидно, что теплоты сгорания  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  принимаются равными нулю.

С помощью закона Гесса и его следствий можно определять многие величины, в том числе не определяемые экспериментально, если соответствующую неизвестной величине реакцию можно получить, складывая другие реакции с известными характеристиками.

Вторым основным законом термохимии является **закон Лапласа – Лавуазье**:

Тепловой эффект разложения какого-либо сложного вещества точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования.



### Вопросы для самоконтроля

1. Какие из следующих свойств системы являются экстенсивными: плотность, давление, масса, температура, показатель преломления?
2. Какие процессы из перечисленных можно назвать самопроизвольными: сжатие пружины, работа аккумулятора, нейтрализация кислоты щелочью, ржавление железа, переход тепла от холодного тела к горячему?
3. Верно ли утверждение о том, что нагретое тело обладает некоторым запасом теплоты?
4. Какой вид энергии изменяется при самопроизвольном охлаждении твердого тела?
5. При каких условиях должны протекать процессы, чтобы  $\Delta U$  была равна  $Q$ ? Приведите пример такого процесса.
6. При работе карманного фонарика батарейка фонарика нагревается. Можно ли по закону Гесса рассчитать тепловой эффект этого процесса?
7. Процесс перехода любого вещества  $X$  из конденсированного состояния в газ всегда эндотермический, то есть происходит с поглощением системой тепла. Какая из характеристик  $\Delta_f H^\circ X(\text{кр})$  или  $\Delta_f H^\circ X(\text{г})$  1) будет больше? 2) будет больше по абсолютной величине? Могут ли эти характеристики иметь разные знаки?
8. Будет ли изменяться внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре, если этот газ подвергнуть изотермическому сжатию или расширению?

## ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

### План:

1. Формулировки II закона термодинамики, его значение
2. Математические выражения II закона термодинамики. Энтродпия
3. Энтродпия в классической и статистической термодинамике
4. Энтродпия как критерий направленности в изолированных системах
5. III закон термодинамики

### 1. Формулировки II закона термодинамики, его значение

I закон термодинамики устанавливает эквивалентность различных форм энергии, но ничего не говорит о возможности и направленности процессов передачи энергии. С точки зрения первого закона возможны и равновероятны любые процессы, в которых вместо исчезнувшего одного вида энергии появится эквивалентное количество энергии другого вида. Так, I закону не противоречило бы нагревание сосуда с водой за счёт охлаждения внешней среды – это означало бы лишь перераспределение энергии. Однако практика показывает, что сосуд с водой никогда не закипит на холодной плите. Определить критерии направленности процессов позволил II закон термодинамики.

Известны различные формулировки II закона термодинамики, логически связанные между собой. В основе одной из них лежит постулат Клаузиуса (1850):

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

Брусек, нагретый с одного конца, со временем принимает одинаковую температуру по всей длине. Однако никогда не наблюдается обратный процесс – равномерно нагретый брусок самопроизвольно не становится более теплым с одного конца и более холодным с другого. Другими словами, *процесс теплопроводности необратим*. Чтобы отнять тепло у более холодного тела, нужно затратить энергию, например, бытовой холодильник расходует для этого электрическую энергию.

Почти одновременно появилась формулировка, принадлежащая Кельвину, известная как постулат о невозможности вечного двигателя второго рода:

Невозможно сконструировать машину, которая будет только извлекать теплоту из резервуара, и превращать её в эквивалентное количество работы.

В основе этого постулата лежит мысль о том, что не вся теплота используется машиной для получения работы, а лишь некоторая её часть в соответствии с КПД машины. Остальная энергия превращается в менее ценные виды и рассеивается.

Первый закон запрещает возникновение энергии из ничего, однако в нем не содержится никаких указаний на преимущественные пути самопроизвольной передачи энергии. Только второй закон позволяет предвидеть такие пути. Различная сущность первого и второго законов очень хорошо проиллюстрирована в примере, взятом из книги Нэша:

«Если свинцовая пуля на большой скорости останавливается недеформируемым (и термически изолированным) листом брони, вся кинетическая энергия пули превращается во внутреннюю энергию, что проявляется в повышении ее температуры. Но мы никогда не увидим, чтобы кусочки свинца, нагретые до такой же температуры, внезапно охладились бы и умчались со скоростью пули, хотя такой ход событий не противоречил бы первому закону термодинамики».

Второй закон отражает следующее сделанное человеком открытие:

все системы самопроизвольно меняются таким образом, что уменьшается их способность к изменению, т. е. они стремятся к состоянию равновесия.

Весь наш опыт дает тому бесчисленные примеры: вода течет сверху вниз; тепло переносится от более нагретых тел к более холодным; газ самопроизвольно расширяется с изменением давления от более высокого до более низкого; электрический заряд проходит через сопротивление от высокого потенциала к низкому; растворимое вещество равномерно распределяется по всему раствору; в живых организмах (по достижении определенного возраста) начинается самопроизвольный процесс старения с сопровождающей его дегенерацией тканей.

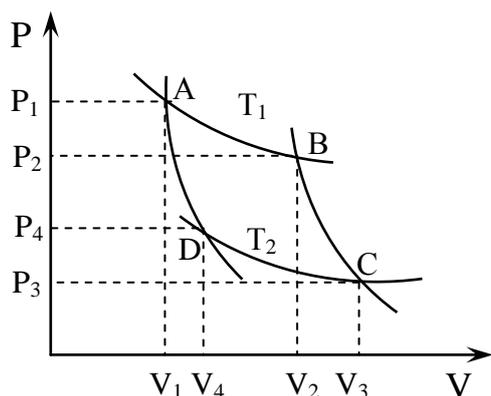
## **2. Математические выражения II закона термодинамики. Энтропия.**

Второй закон термодинамики возник на основе изучения принципов действия тепловых машин, назначение которых состоит в превращении теплоты в работу.

Тепло можно частично превратить в работу при помощи двигателя, действующего между двумя резервуарами тепла, находящимися при разных температурах. В начале XIX в. ученые и инженеры бились над вопросом, существует ли максимальный коэффициент полезного действия (к.п.д.) такого двигателя и если существует, то какова его величина.

Молодой инженер армии Наполеона Сади Карно произвел первый успешный и обоснованный анализ коэффициента полезного действия теплового двигателя, который работал между резервуаром, имеющим высокую температуру, и холодильником. Весь процесс рассматривается как обратимый, так как только в этом случае может быть получена максимальная работа. Будем иметь в виду, что процесс, лежащий в основе работы двигателя, есть абстракция, т. е. это воображаемый процесс.

Газ в двигателе Карно представляет собой систему, а его части и все остальное — внешнюю среду.



Цикл Карно представляет собой диаграмму, состоящую из четырех пересекающихся друг с другом кривых. Если мы обойдем этот контур от А до D и вернемся в начальную точку, то совершим циклический процесс, состоящий из следующих этапов:

- 1) изотермическое расширение,
- 2) адиабатическое расширение,
- 3) изотермическое сжатие и
- 4) адиабатическое сжатие.

Наша цель состоит в том, чтобы вычислить результирующую работу, совершаемую газом при обратимом проведении такого процесса, и связать полученные данные с к.п.д. двигателя.

Будем считать, что рабочим телом в тепловом двигателе Карно является 1 моль идеального газа. Рассмотрим детально каждый из четырех процессов.

1. Газ, находящийся первоначально в состоянии А, расширяется изотермически и обратимо от А к В при  $T_1$  с поглощением некоторого количества тепла  $Q_1$ . Совершаемая при этом работа *над внешней средой* будет равна  $A_1 = Q_1$  (для изотермического расширения идеального газа).

2. Затем газ расширяется адиабатически и обратимо от В к С, совершая при этом работу  $A_2$  *над внешней средой*.

3. Газ сжимается от С до D при  $T_2$  изотермически и обратимо (т. е. происходит процесс, обратный первому); работа, совершаемая при этом *внешней средой над газом*, будет  $-A_3 = -Q_2$ , (где  $-Q_2$  — тепло, отдаваемое во внешнюю среду).

4. Последней стадией цикла является адиабатическое обратимое сжатие от D к А; при этом *внешней средой над газом* совершается работа  $-A_4$ .

Очевидно, общая работа, совершаемая газом, равна работе, совершаемой над внешней средой, минус работа, совершаемая внешней средой над газом, или

$$A_{\text{общ}} = [A_1 + A_2] - [A_3 + A_4]$$

Поскольку  $A_2 = A_4$ ,

$$A_{\text{общ}} = A_1 - A_3 = Q_1 - Q_2 = Q_1 - Q_2$$

По определению  $\eta$  (КПД) теплового двигателя равен отношению работы к затраченной средой теплоте:

$$\eta = \frac{A_{\text{общ}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Рассмотрим цикл Карно в уравнениях, принятых для описания, поведения идеального газа:

$$\text{Для этапа 1 (изотермическое расширение): } A_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1$$

$$\text{Для этапа 2 (адиабатическое расширение): } A_2 = C_V(T_1 - T_2) = -\Delta U.$$

$$\text{Для этапа 3 (изотермическое сжатие): } A_3 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2$$

$$\text{Для этапа 4 (адиабатическое сжатие): } A_4 = C_V(T_2 - T_1) = -\Delta U.$$

$$A_{\text{общ}} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$\text{Поскольку } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}, \quad A_{\text{общ}} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\text{Отсюда } \eta = \frac{A_{\text{общ}}}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln(V_2/V_1)}{RT_1 \ln(V_2/V_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{A_{\text{общ}}}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{так как } T_2 < T_1, \eta < 1.$$

Эта формула может рассматриваться как формулировка II закона термодинамики.

Цикл Карно имеет важное значение для инженеров и всех тех, кто занимается тепловыми двигателями или холодильниками (в последних цикл просто проходится в обратном направлении).

Из анализа цикла Карно вытекают два важнейших следствия:

Замена идеального газа любым другим веществом не приведет к изменению  $\eta$  цикла Карно (теорема Карно).

Замена цикла Карно другим циклом приводит к меньшему  $\eta$  (теорема Клаузиуса-Карно).

С точки зрения других разделов науки уравнение Карно представляет интерес благодаря той большой роли, которую он сыграл в развитии термодинамики, а также во введении понятия термодинамического нуля температур. Как видно из уравнения, к. п. д. может достичь единицы, только если  $T_2$  равна нулю. Лорду Кельвину принадлежит заслуга доказательства идентичности термодинамической шкалы температур с определяемым из цикла Карно нулем и шкалы абсолютных температур, установленной на основании свойств идеального газа. В знак признания его вклада абсолютную шкалу температур назвали шкалой Кельвина.

Изложенные выше рассуждения приводят к различным словесным формулировкам второго закона термодинамики.

1. КПД, большие чем в обратимом двигателе Карно, недостижимы; к.п.д. двигателя Карно является предельной величиной.

2. Вечный двигатель второго рода, т. е. машина, которая изотермически превращала бы тепло в работу, невозможен. (что не запрещает I закон)

3. Тепло не может самопроизвольно переходить от менее нагретых тел к более нагретым без затраты работы над системой. Этот принцип был сформулирован еще Клаузиусом, постулаты которого стали позднее известны как первый и второй законы термодинамики: «Энергия мира не изменяется. Энтропия мира стремится к максимуму».

4. В циклическом процессе тепло не может быть взято от нагретого резервуара и превращено в работу без одновременной передачи тепла от нагретого резервуара к холодильнику (Уильям Томсон, лорд Кельвин).

В основе этих постулатов лежит мысль о том, что не вся теплота используется машиной для получения работы, а лишь некоторая её часть в соответствии с КПД машины. Остальная энергия превращается в менее ценные виды и рассеивается.

Рассеиваемая энергия характеризуется функцией, которая называется энтропия  $S$  (en – греч. в, trope – превращение).

Существование энтропии вытекает из анализа

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

где дробь  $\frac{Q}{T}$  носит название «приведённая теплота».

Разбивая цикл Карно бесконечным числом изотерм и адиабат на множество элементарных циклов, где теплота будет малой величиной  $\delta Q$ , получим

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

В теории интегралов доказывается, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то подынтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции от параметров, определяющих состояние системы. Таким образом:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

где  $S$  – некоторая функция состояния системы.  $[S] = \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Эта функция введена Клаузиусом (1850) и названа энтропией. Выражение  $\frac{\delta Q}{T} = dS$  является математическим выражением II закона термодинамики для обратимых процессов.

Существует некоторое экстенсивное свойство системы  $S$ , называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы:

в обратимом процессе  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ;

в необратимом, самопроизвольном процессе  $dS > \frac{\delta Q}{T}$ ;

Энтропия есть функция состояния, приращение которой в обратимом процессе равно приведенной теплоте этого процесса.

Энтропия вещества зависит от его природы, массы, температуры, давления.

### 3. Энтропия в классической и статистической термодинамике

Так как  $dS$  – полный дифференциал, то изменение энтропии не зависит от пути перехода из одного состояния в другое, а зависит от начального и конечного состояний:  $\Delta S = S_1 - S_2$ .

Энтропия является функцией состояния, то есть

Изменение энтропии зависит от начального и конечного состояния системы и рассчитывается по следствию из закона Гесса: для реакции  $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta S_{X.P.} = (cS_{298,C}^0 + dS_{298,D}^0) - (aS_{298,A}^0 + bS_{298,B}^0)$$

Поскольку энтропия связана с теплотой, она также связана с внутренней энергией системы:

$$Q = A + \Delta U, \quad dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ или в интегральной форме } Q = T\Delta S$$

следовательно,  $\Delta U = T\Delta S - A$

$$\text{или} \quad \Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \Delta H = TdS + VdP.$$

(объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики),

Чем больше  $S$ , тем больше  $TdS$  и  $\Delta H$ , тем сильнее и хаотичнее движение молекул и рассеивание энергии и ниже работоспособность системы. Энтропия характеризует ту часть энергии, которая не превращается в работу (ее называют связанной энергией). При одинаковом запасе общей энергии система может иметь разную работоспособность. Сжатый газ имеет меньше энтропию, чем разреженный, следовательно, сжатый газ обладает большей работоспособностью при одинаковом запасе энергии с разреженным газом.

Поскольку в самопроизвольных и несамопроизвольных процессах энтропия изменяется по-разному, а самопроизвольные процессы более вероятны, то можно заметить связь между энтропией и вероятностью того или иного процесса.

Самопроизвольные процессы — это процессы, происходящие вокруг нас, которые, исходя из опыта, мы считаем наиболее ожидаемыми, т. е. наиболее вероятными. Связь между энтропией и вероятностью описывается уравнением Больцмана

$$S = k \times \ln W$$

где  $W$  — вероятность события,  $k$  — постоянная Больцмана ( $k = 1,38 \times 10^{-16}$ ).

Энтропия процесса пропорциональна логарифму его вероятности, то есть наиболее вероятны процессы, протекающие с повышением энтропии.

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

Система стремится самопроизвольно перейти в состояние с максимальной термодинамической вероятностью.

Второй закон — закон статистический, он соблюдается только тогда, когда мы рассматриваем большое число событий. Если в ящике всего лишь полдюжины молекул газа, то вполне возможно, что в какой-то момент все они в своем беспорядочном движении могут оказаться вблизи одной и той же стенки. Если, однако, в ящике очень много молекул, то их распределение будет полностью случайным и практически равномерным. Сидящие в театре люди ни в малейшей мере не обеспокоены тем, что все молекулы кислорода могут в какой-то момент спонтанно собраться в левой части зала, и тогда сидящие в правой части зала вынуждены будут задыхаться. Опыт вселяет в нас уверенность в том, что такое происшествие, хотя в принципе и возможно, однако столь невероятно, что о нем не стоит беспокоиться.

Энтропия также описывает внутренний порядок или беспорядок в системе. Известно, что всякий самопроизвольный процесс ведёт к увеличению неупорядоченности.

Под **беспорядком системы** понимают количество различных возможных перемещений ее частей, не изменяющих состояние системы в целом.

Опыт, в том числе повседневный, свидетельствует о том, что беспорядок возникает самопроизвольно, а чтобы привести что-нибудь в упорядоченное состояние, нужно затратить энергию. Это утверждение – одна из формулировок *второго начала термодинамики*.

Рассмотрим сосуд, разделенный перегородкой на две части, заполненные различными газами. Если убрать перегородку, то газы перемешаются и никогда не разделятся самопроизвольно снова. Добавим каплю чернил в сосуд с водой. Чернила распределятся по всему объему воды и никогда не соберутся самопроизвольно в одну каплю. В обоих случаях самопроизвольно протекающие процессы сопровождаются увеличением беспорядка, т.е. *возрастанием энтропии* ( $\Delta S > 0$ ).

Поэтому

Энтропия является количественной мерой внутренней неупорядоченности произвольного состояния системы.

Так, процесс плавления льда заключается в разрушении упорядоченной кристаллической решётки с образованием жидкой воды, в которой молекулы расположены неупорядоченно – энтропия при этом возрастает, процесс самопроизволен. (то же при испарении, разложении сложных веществ на более простые, химические реакции с образованием газов)

#### 4. Энтропия как критерий направленности в изолированных системах

Свойство энтропии быть критерием самопроизвольности или направленности процесса обнаруживается при рассмотрении изолированной системы. Так как внутренняя энергия постоянна  $dU=0$  и теплообмен исключен  $\delta Q=0$ , то из уравнения  $dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$  следует, что  $dS > 0$ .

В изолированной системе без затраты энергии возможен только такой процесс, в результате которого энтропия системы возрастает.

В изолированной системе самопроизвольные процесс протекает до тех пор, пока система не перейдёт в равновесное состояние, в котором энтропия имеет максимальное значение:  $\Delta S=0$

$\Delta S > 0$  – необратимый самопроизвольный процесс;

$\Delta S = 0$  – состояние равновесия;

$\Delta S < 0$  – процесс невозможен (несамопроизвольный).

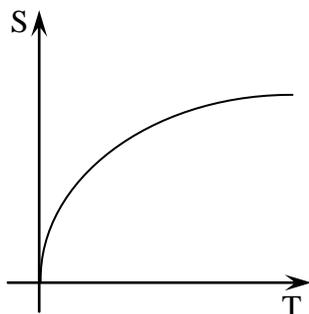
Для закрытых и открытых систем данный критерий не имеет силы, величина  $\Delta S$  может быть как положительной, так и отрицательной.

Энтропия системы есть мера ее приближения к равновесию. Сжатая пружина, например, имеет низкую энтропию, а эта же пружина, но раскрученная обладает высокой энтропией. Если в условиях постоянства энергии у системы сильно выражена способность к изменению своего состояния, то ее энтропия мала; если же система находится в равновесии, то ее энтропия относительно высока.

Второе начало термодинамики было сформулировано раньше, чем другой эмпирический закон, который теперь называется первым законом термодинамики. Общность закона Карно и все его следствия не были правильно оценены и полностью признаны до тех пор, пока не была понята идея сохранения энергии. Патентные бюро всего мира не отказывались наотрез рассматривать изобретения, нарушающие II закон (т.е. вечные двигатели второго рода, превращающие теплоту в работу без отдачи теплоты холодильнику), ещё долгое время после того, как они перестали рассматривать изобретения вечных двигателей первого рода (совершающих работу вообще без участия теплового взаимодействия). Таким образом, первый закон первым нашёл всеобщее признание.

## 5. III закон термодинамики

Энтропия прямо пропорциональна температуре: при увеличении температуры энтропия возрастает.



При низких температурах, близких к абсолютному нулю, энтропия пренебрежимо мала (Нернст, 1906).

Планк (1912) выдвинул постулат о том, что

При абсолютном нуле энтропия чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решётке равна нулю.

Этот постулат настолько важен, что получил название третьего закона термодинамики. Энтропию, найденную относительно  $S_0 = 0$ , называют абсолютной энтропией. В расчётах используют стандартную энтропию  $S^0_{298}$ .

Из III закона термодинамики вытекает важнейшее следствие:

Можно сколь угодно близко приблизиться к абсолютному нулю, но достичь его невозможно.

Методом периодически чередующихся процессов изотермического намагничивания и адиабатического размагничивания удалось достичь  $10^{-6}$  К.

Недостижимость абсолютного нуля видна уже из того, что не существует холодильника, имеющего еще более низкую температуру, к которому могли бы перейти последние малые количества тепловой энергии.

Это следствие является одним из принципов термодинамики. При любых низких температурах остаются хотя бы колебательные движения в узлах кристаллических решёток; движение является неотъемлемым свойством материи, следовательно, невозможно получить абсолютный нуль – абсолютную неподвижность материи.

### Вопросы для самоконтроля

1. За счет явления осмоса происходит поступление питательных веществ от корней растения к его листьям. За счет работы холодильника происходит замораживание продуктов в холодильнике. Какой из двух процессов следует отнести к самопроизвольным?

2. Увеличиться или уменьшится энтропия при смешении двух газов, например, водорода и азота?

3. В каком соотношении находятся мольные энтропии трех агрегатных состояний одного вещества — пара, жидкости, твердого тела? Что больше и почему?

4. Может ли энтропия вещества быть отрицательной? Может ли изменение энтропии реакции быть отрицательной величиной?

## ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

### План:

1. Термодинамические потенциалы
2. Химически обратимые реакции
3. Общая характеристика химического равновесия
4. Влияние различных факторов на положение химического равновесия

### 1. Термодинамические потенциалы

Движущей силой любого процесса является стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией. То есть самопроизвольный процесс протекает без затраты энергии извне (смещение газов, передача тепла от горячего тела холодному, вода стекает с крыши). Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например образование ржавчины на металлах, растворение соли в воде и т. д.

Однако имеются и другие самопроизвольные процессы, при которых теплота равна нулю (например, расширение газа в пустоту). Это означает, что помимо *энергетического фактора* на возможность протекания процессов влияет *энтропийный фактор*, который отражает стремление к беспорядку.

Таким образом, в химических реакциях одновременно проявляются две тенденции:

- 1) стремление системы к образованию связей в результате взаимного притяжения частиц, что приводит к увеличению порядка и сопровождается понижением энергии системы ( $\Delta H$ );
- 2) стремление к диссоциации сложных частиц на простые, увеличению числа частиц, увеличению беспорядка и возрастанию энтропии ( $\Delta S$ ).

Одновременный учет энергетического и энтропийного факторов приводит к понятию еще одной полной функции состояния – *свободной энергии*. Если измерения проводятся при постоянном давлении, то величина называется *свободной энергией Гиббса* (в старой химической литературе – *изобарно-изотермическим потенциалом*) и обозначается  $\Delta G$ .

В изобарно-изотермическом процессе критерием возможности и направленности процесса является **свободная энергия Гиббса  $G$** : она убывает в самопроизвольных процессах и не изменяется в равновесных

$\Delta G < 0$  – процесс протекает самопроизвольно;

$\Delta G = 0$  – процесс обратимый, ведёт к установлению равновесия;

$\Delta G > 0$  – процесс невозможен (несамопроизвольный).

Свободная энергия Гиббса связана с энтальпией и энтропией соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где  $T$  – температура в кельвинах.

Знак  $\Delta G$  показывает возможность осуществления реакции только в условиях, для которых проводились вычисления. Для более глубокого анализа необходимо раздельное рассмотрение энергетического и энтропийного факторов.

Имеется четыре возможных случая:

| Знак $\Delta H$         | Знак $\Delta S$ | Возможность реакции  | Пример  |
|-------------------------|-----------------|--|---|
| Экзотермические реакции |                 |  |   |
|                         |                 | $\Delta G < 0$   |   |
| $\Delta H < 0$          | $\Delta S > 0$  | Оба фактора благоприятствуют реакции. Как правило, такие реакции протекают быстро и полностью. <i>Реакция самопроизвольна при любых температурах</i>                                 | $2O_3 \rightarrow 3O_2$   |
| $\Delta H < 0$          | $\Delta S < 0$  | Энергетический фактор благоприятствует реакции, энтропийный препятствует. <i>Реакция возможна при низких температурах</i><br>$\Delta G < 0$ при условии $ \Delta H  >  T\Delta S $   | $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$<br>(При обычных условиях скорость крайне мала) |
| Эндотермические реакции |                 |  |   |
| $\Delta H > 0$          | $\Delta S > 0$  | Энергетический фактор препятствует реакции, энтропийный благоприятствует. <i>Реакция возможна при высоких температурах.</i><br>$\Delta G < 0$ при условии $ T\Delta S  >  \Delta H $ | $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$  |
| $\Delta H > 0$          | $\Delta S < 0$  | Оба фактора препятствуют реакции. Такая реакция невозможна.  | $3O_2 \rightarrow 2O_3$   |

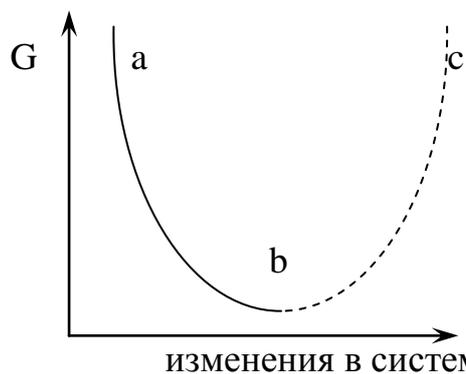
Если  $\Delta G = 0$ , то система находится в состоянии термодинамического равновесия, т.е.  $\Delta G$  – термодинамический критерий химического равновесия реакций.

Итак, анализируя функции состояния системы – энтальпию, энтропию и свободную энергию Гиббса – и их изменение в ходе химической реакции, можно определить, будет ли данная реакция происходить самопроизвольно.

$G$  является критерием возможности и направленности изохорно-изотермического процесса и называется изохорно-изотермическим потенциалом. Вычислить её можно через другую термодинамическую функцию – энтальпию:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (уравнение Гиббса)}$$

Изменения термодинамических потенциалов в различных процессах можно рассмотреть графически, если изобразить в произвольном масштабе возможные и мыслимые изменения в системе:



ab – самопроизвольный процесс,  $\Delta G < 0$   
 т. b – состояние равновесия,  $\Delta G = 0$   
 bc – процесс невозможен,  
 несамопроизвольный  $\Delta G < 0$

Термодинамический потенциал является функцией состояния системы, то есть он не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния. Поэтому его можно вычислять по следствию из закона Гесса:

Например, для энергии Гиббса в реакции  $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta G_{\text{х.р.}} = (c\Delta G_{298, C}^0 + d\Delta G_{298, D}^0) - (a\Delta G_{298, A}^0 + b\Delta G_{298, B}^0)$$

Стандартные значения изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0$  для различных веществ известны и внесены в таблицы.

В изохорно-изотермическом ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) процессе критерием направленности является **свободная энергия Гельмгольца F**: она убывает в самопроизвольных процессах и не изменяется в равновесных

$\Delta F < 0$  – процесс протекает самопроизвольно;

$\Delta F = 0$  – процесс обратимый, ведёт к установлению равновесия;

$\Delta F > 0$  – процесс невозможен (несамопроизвольный).

Таким образом, F является критерием возможности и направленности изохорно-изотермического процесса и называется изохорно-изотермическим потенциалом. То есть свободная энергия Гельмгольца оценивает количество работы, которую способна совершить система. Поэтому эта функция связана с внутренней энергией системы:

$$\Delta F = \Delta U + T\Delta S \text{ (уравнение Гельмгольца)}$$

При протекании многих процессов число молей компонентов в системе во время процесса меняется. Так, например, при протекании гомогенной химической реакции число молей исходных веществ уменьшается, а число молей продуктов реакции увеличивается. При фазовых переходах компонент переходит из одной фазы в другую, и в одной фазе число молей этого компонента уменьшается, а в другой фазе увеличивается. Таким образом, число молей  $n_1, n_2, n_3 \dots n_i$  компонентов в системе (или в фазе) может быть переменным.

При изменении числа молей веществ во время процесса изобарный потенциал представляет собой функцию не только температуры и давления, но и числа молей:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, n_3 \dots n_i)$$

$$\frac{dG}{dn_i} = \mu_i$$

Из выражения следует, что химический потенциал  $i$ -го компонента — частная производная изобарного потенциала по массе  $i$ -го компонента при постоянных давлении и температуре и массах остальных компонентов.

Химический потенциал — важная термодинамическая функция. Применение его к изучению равновесия в различных термодинамических системах введено Гиббсом.

**Химический потенциал**  $i$ -го компонента равен приращению изобарного потенциала при добавлении одного моля этого компонента к большому объему системы при постоянных температуре и давлении.

Понятие «большой объем системы» означает, что состав системы практически не изменяется после добавления одного моля компонента. Химический потенциал чистого вещества равен изобарному потенциалу одного моля этого вещества:  $\mu_i = G_i$

При постоянстве температуры и давления получим

$$dG_{P,T} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \dots; \text{ или } dG_{P,T} = (\sum \mu_i dn_i)_{P,T}$$

Учитывая, что равновесное состояние соответствует минимуму изобарного потенциала ( $\Delta G^\circ = 0$ ), получаем

$$(\sum \mu_i dn_i)_{P,T} = 0$$

Это уравнение является общим условием равновесия в системе с переменным числом молей при постоянных давлении и температуре.

Если вещество  $i$  находится в растворе, химический потенциал этого вещества зависит от концентрации и природы растворителя.

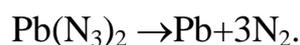
## 2. Химически обратимые реакции

Многие химические реакции не протекают до конца, то есть исходные реагенты не полностью превращаются в продукты. Такие реакции начинают протекать в одном направлении, затем за счет взаимодействия продуктов реакции идут в обратном направлении, то есть являются двусторонними. Их называют химически обратимыми.

Химические реакции могут быть практически необратимыми и совершенно необратимыми. Например, реакция

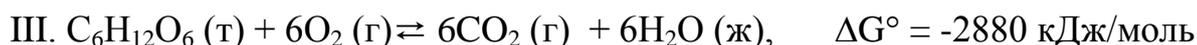


практически необратима; лишь при температурах в несколько тысяч градусов вода распадается на  $H_2$  и  $O_2$ . Примером совершенно необратимых реакций является разложение взрывчатых веществ, для которых  $\Delta S > 0$  при  $\Delta H < 0$ , то есть  $\Delta G < 0$  при любых температурах:



Необратимости способствуют такие условия, при которых один из продуктов является малорастворимым и выпадает в осадок, либо образуется в виде газообразного вещества, удаляемого из системы, либо является слабодиссоциирующим в реакционной среде веществом.

Рассмотрим несколько примеров химических реакций:



Для реакций даны изменения энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  в стандартных условиях:

$$p = 101,3 \text{ кПа}, T = 298 \text{ К}.$$

В этих условиях в реакции I газообразный водород и твердый йод взаимодействуют лишь незначительно, и образуется в небольшом количестве водород иодид. Более того, если в реакционный сосуд ввести вначале только HI — почти бесцветный газ, то через некоторое время он почти полностью превратится в фиолетовые пары иода и водород.

В реакции II кислород, введенный в реакционный сосуд с раствором гемоглобина Hb, реагирует с Hb не полностью. То же происходит и в легких различных животных. Если в качестве исходного взять раствор оксигемоглобина, то через некоторое время в системе обнаружатся Hb и O<sub>2</sub>.

Таким образом, при стандартных условиях реакции I и II протекают как в прямом, так и в обратном направлении (обозначают двумя стрелками).

В реакции III глюкоза окисляется полностью до углерода диоксида и воды, если в системе имеется достаточное количество кислорода. В тех же условиях углерод диоксид, как хорошо известно, не реагирует с водой с образованием глюкозы, т. е. реакция III идет в стандартных условиях в одном направлении.

На основе исследований различных химических превращений, протекающих как в неживой природе, так и в живых организмах, можно сформулировать следующее определение:

**Обратимыми** по направлению химическими реакциями называются такие реакции, которые при данных внешних условиях могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Обратимые реакции одновременно протекают в двух направлениях — в сторону образования продуктов реакции (прямая реакция) и в сторону превращения продуктов в исходные вещества (обратная реакция). С течением времени исходные вещества

расходуются и скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной – возрастает. Когда обе скорости сравниваются, наступает состояние химического равновесия.

**Химическим равновесием** называют не изменяющееся во времени при постоянном давлении, объеме и температуре состояние системы, при котором скорости противоположных химических процессов равны.

### 3. Общая характеристика химического равновесия

Химическое равновесие характеризуется следующими свойствами:

1. равенство скоростей прямой и обратной реакции;
2. независимость состояния равновесия от того, с какой стороны оно достигнуто – со стороны исходных веществ или со стороны продуктов реакции;
3. динамичность (**равновесное состояние сохраняется во времени не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью**);
4. постоянство концентраций всех участников реакции (в состоянии равновесия состав системы не меняется, то есть концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными; они называются равновесными);
5. зависимость от внешних условий;
6. способность самопроизвольно восстанавливаться.

Основным условием химического равновесия является равенство скоростей прямой и обратной реакции. Тогда для равновесной системы



$$V_1 = k_1[A]^a [B]^b \quad V_2 = k_2[C]^c [D]^d$$

$$V_1 = V_2 \Rightarrow k_1[A]^a [B]^b = k_2[C]^c [D]^d \quad \text{Выразим отношение констант прямой и}$$

обратной реакций:  $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$  [A] – равновесная концентрация вещества А

Так как  $k_1$  и  $k_2$  не зависят от концентрации и при данной температуре являются величинами постоянными, то и их отношение есть величина постоянная:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$K_c$  – константа равновесия, выраженная через концентрации.

Это соотношение является математическим выражением закона действующих масс (Гульдберг и Вааге, 1867), который формулируется следующим образом:

Отношение произведений равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ с учётом стехиометрии есть величина постоянная.

Константу равновесия можно также выразить через парциальные давления газообразных участников реакции:

$$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

Константа равновесия может быть выражена через мольные доли:

$$K_N = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b}, \text{ где } N_A^a = \frac{a}{a+b+c+d} - \text{ мольная доля вещества А.}$$

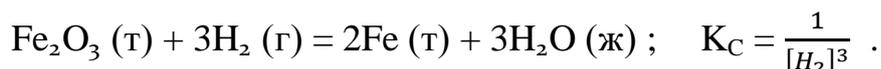
Константы  $K_C$  и  $K_P$  зависят только от природы реагирующих веществ и температуры,  $K_N$  – от давления.

Константы равновесия, выраженные через концентрации и через давление, связаны друг с другом выражениями:

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} \quad K_C = K_P(RT)^{-\Delta n}$$

где  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$  – изменение числа молей веществ.

В выражение ЗДМ включаются только концентрации растворов, концентрации или давления газов; конденсированные вещества в формулу не включаются. Например, для реакции



Так как  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  - конденсированные вещества, то равновесие реакции зависит только от концентрации  $\text{H}_2$ .

Константа равновесия – важнейшая термодинамическая характеристика реакции. По величине константы равновесия можно судить о степени протекания реакции. При очень большом значении  $K$  равновесие реакции сильно сдвинуто вправо (в сторону продуктов), а при очень низком значении  $K$  реакция протекает в очень незначительной степени и равновесная смесь содержит преимущественно реагенты.

Из термодинамики известно, что условием равновесия является постоянство свободной энергии Гиббса:  $\Delta G = 0$ . Связать возможное направление реакции и предел протекания процесса с исходным составом реагирующих веществ позволяет уравнение изотермы или уравнение Вант-Гоффа (1886):

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_P \right) \quad \Delta F = RT \left( \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} - \ln K_C \right)$$

Чтобы самопроизвольно осуществлялась прямая реакция  $\Delta G < 0$ , а это возможно

при условии  $\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} < \ln K_P \rightarrow$ ;      если  $\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} > \ln K_P$ , то  $\Delta G > 0 (\leftarrow)$ ;

при условии  $\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \ln K_P \Delta G = 0 (\rightleftharpoons)$ .

#### 4. Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ( $\Delta G=0$ ), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Изменение условий равновесия может его нарушить, в результате чего реакция начинает быстрее протекать в прямом или обратном направлении (при этом говорят, что равновесие смещается в сторону прямой или обратной реакции). Через некоторое время система вновь становится равновесной с новыми равновесными концентрациями всех реагирующих веществ.

Рассмотрим влияние различных факторов на состояние равновесия.

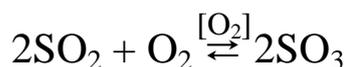
1). Влияние изменения концентрации. Согласно закону действующих масс,  $K_C = \text{const}$  и изменение концентрации одного из участников реакции ведёт за собой изменение концентраций всех остальных веществ:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \text{const}, \text{ т.е. при увеличении концентраций реагентов (знаменателя)}$$

равновесие сместится так, чтобы израсходовать их – увеличится скорость прямой реакции и концентрации продуктов реакции (числитель). И наоборот.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается таким образом, что увеличиваются концентрации продуктов реакции и наоборот.

Например, контактный метод получения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  основан на возможно более полном превращении диоксида серы в триоксид:



Для увеличения выхода  $\text{SO}_3$  можно увеличить  $[\text{SO}_2]$  в реакционной смеси, однако это нерентабельно и экологически вредно (избыток диоксида выбрасывается в атмосферу). Поэтому реакцию проводят при избытке воздуха, обогащённого  $\text{O}_2$ ; в результате достигается большая степень конверсии  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ .

2). Влияние температуры на состояние равновесия показывает уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Величина  $\frac{d \ln K_p}{dT}$  называется температурным коэффициентом константы химического равновесия, то есть изменение  $\ln K_p$  с изменением  $T$  на 1. Зависимость  $K$  от  $T$  определяется знаком и величиной  $\Delta H^0$ :

Если реакция эндотермическая, то  $\Delta H^\circ > 0 \Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ , т.е. с ростом температуры  $K_p$  увеличивается –  $T \uparrow K_p \uparrow$ ;  $T \downarrow K_p \downarrow$

Если реакция экзотермическая, то  $\Delta H^\circ < 0 \Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ , т.е. с ростом температуры  $K_p$  уменьшается –  $T \uparrow K_p \downarrow$ ;  $T \downarrow K_p \uparrow$

Если реакция не сопровождается тепловым эффектом, то  $\Delta H^\circ = 0 \Rightarrow \frac{d \ln K_p}{dT} = 0$ , то есть  $K_p$  не зависит от температуры.

При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции и наоборот (при понижении – в сторону экзотермической).

Например, в реакции синтеза аммиака



прямая реакция экзотермическая, а обратная – эндотермическая. Более низкая температура (300 °С) способствует образованию аммиака, а более высокая температура (700 °С) способствует разложению  $\text{NH}_3$ .

3) Влияние давления на состояние равновесия. Константы  $K_C$  и  $K_p$  не зависят от давления, поэтому для определения зависимости равновесия от давления используют константу, выраженную через мольные доли  $K_N$  и уравнение Планка:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}$$

Согласно этому уравнению, зависимость равновесия от давления связана с изменением объёма газов в результате реакции:

Если в результате реакции объём уменьшается, т.е.  $\Delta V < 0 \Rightarrow \frac{d \ln K_N}{dP} > 0$  и при увеличении давления константа возрастает –  $P \uparrow K_N \uparrow$ ;  $P \downarrow K_N \downarrow$

Если  $\Delta V > 0$ , то  $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0$  и при увеличении давления константа равновесия убывает –  $P \uparrow K_N \downarrow$ ;  $P \downarrow K_N \uparrow$

Если  $\Delta V = 0$ , то  $\frac{d \ln K_N}{dP} = 0$ , то есть давление не влияет на равновесие реакции, идущей без изменения объёма.

Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма, и наоборот.



происходит уменьшение объёма. Значит, при относительно высоких давлениях (80 МПа) положение равновесия сдвигается в направлении образования  $\text{NH}_3$ , а при относительно низких давлениях (<30 МПа) – в направлении образования смеси  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ .

Уравнения изобары и Планка позволяют количественно рассчитать константу равновесия, по величине которой можно судить о направлении смещения равновесия при изменении внешних условий. В общей форме достаточно быстро направление сдвига равновесия определяется с помощью принципа подвижного равновесия. Он был предложен в 1884 г. французским физико-химиком Ле Шателье и в 1887 г. термодинамически обоснован немецким физиком Брауном:

Воздействие какого-либо фактора на равновесную систему стимулирует смещение равновесие в таком направлении, которое способствует восстановлению первоначальных характеристик системы.

Принцип Ле Шателье – Брауна является следствием II закона термодинамики, определяющего направление процесса в различных процессах. Состояние равновесия соответствует минимуму свободной энергии, поэтому любые изменения, выводящие систему из равновесия, сопровождаются увеличением  $\Delta G$  и требуют затраты работы. Процесс, возвращающий систему в состояние равновесия, является самопроизвольным.

### Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется энергия Гельмгольца при изотермическом изменении объёма системы?
2. Укажите, какие из перечисленных факторов влияют на химический потенциал компонента в смеси, если компоненты между собой не взаимодействуют: температура, давление, масса компонента. Изменится ли химический потенциал компонента, если его содержание в смеси увеличить вдвое?
3. Изменение каких параметров системы изменяет значения констант  $K_p$ ,  $K_N$  и  $K_c$ ?
4. Обладают ли константы равновесия свойствами функций состояния?
5. Для некоторых реакций равновесие процесса может установиться после разложения вещества, а для других – в результате его синтеза. Например:



Будут ли одинаковыми константы равновесия этих реакций?

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### План:

1. Скорость и константа скорости реакции.
2. Кинетическая классификация химических реакций.
3. Сложные химические реакции.
4. Кинетика гетерогенных процессов.
5. Фотохимические реакции.

### 1. Скорость и константа скорости реакции

Химическая термодинамика позволяет предсказывать направление самопроизвольного протекания реакций и глубину превращений в зависимости от условий, если известно соответствующее изменение энергии Гиббса  $\Delta G$ . Однако термодинамика ничего не говорит о том, как быстро будет протекать предсказываемое самопроизвольное превращение. В этом проявляется ограниченность термодинамического подхода.

Наглядным примером может служить процесс взаимодействия глюкозы с кислородом. Стандартная энергия Гиббса этой реакции очень велика  $\Delta G_{\text{гл}} = -2880$  кДж/моль, т.е.  $\Delta G < 0$ , и с термодинамической точки зрения данная реакция очень выгодна. Недаром в процессе биологической эволюции эта реакция была отобрана в качестве основного источника энергии для обеспечения жизнедеятельности высших организмов. Однако из повседневного опыта хорошо известно, что чистая глюкоза, как в твердом состоянии, так и в растворах в присутствии кислорода воздуха сохраняется весьма долго без заметного изменения исходного количества, т. е. реакция практически не идет.

Таким образом, термодинамика предсказывает лишь возможность протекания процесса. На вопрос о том, как быстро осуществится эта возможность, отвечает кинетика.

*Химической кинетикой* называется учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов.

Вопрос о скорости химических реакций имеет большое практическое и теоретическое значение. От скорости реакции зависит производительность заводской аппаратуры, физико-химические изменения пищевых продуктов при тепловой обработке. Если бы, например, горение угля в топке печей совершалось бы со скоростью взрыва, а процесс гидролиза крахмала в тесте шел бы годы, тогда эти два процесса нельзя было бы применять для практических целей.

Химическая кинетика состоит из двух разделов:

- 1) формальная кинетика, дающая математическое описание скорости реакций без учёта механизма самой реакции;
- 2) молекулярная кинетика – учение о механизме химического взаимодействия.

Для решения задач химической кинетики все реакции подразделяют на гомогенные и гетерогенные, так как характер протекания процесса в значительной мере зависит от этого признака.

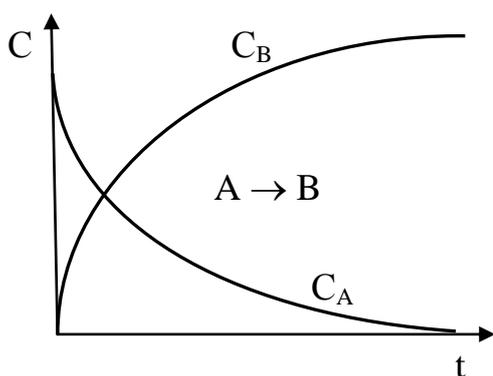
Реакция является **гомогенной**, если реагирующие вещества находятся в одной фазе, а если в разных фазах — **гетерогенной**.

Основным понятием в химической кинетике является скорость химической реакции. Различают среднюю скорость, то есть конечное изменение концентрации, относящееся к промежутку времени, и истинную, то есть изменение концентрации к бесконечно малому промежутку времени.

*Средняя скорость реакции* есть изменение концентрации участников реакции в единицу времени в единице объёма:

$$\bar{V} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Средняя скорость реакции  $\bar{V}$  всегда считается положительной, а отношение в правой части уравнения может **быть** как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, каким методом изучают кинетику процесса:



по убыванию концентрации исходных веществ или по накоплению продуктов реакции. В первом случае  $c_2 < c_1$ , поэтому, чтобы средняя скорость реакции  $\bar{V}$  имела положительное значение, правую часть берут со знаком «—». Наоборот, во втором случае, когда  $c_2 > c_1$ , правую часть уравнения берут со знаком «+».

Зависимость концентрации веществ A и B от времени

Однако в течение химического процесса происходит изменение концентрации реагирующих веществ, причем концентрация продуктов реакции нарастает, а исходных веществ уменьшается. Следовательно, во времени меняется сама скорость процесса.

Если относить изменение концентрации вещества к бесконечно малому промежутку времени, то изменение концентраций  $c_2 - c_1$  будет также мало и можно определить истинную скорость реакции  $V_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{ct}$  в данный момент времени.

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{ct}$$

Изменение концентрации участников реакции за бесконечно малый промежуток времени называется *истинной скоростью реакции*. Истинная скорость реакции есть первая производная концентрации по времени.

Таким образом, с течением времени скорость реакции изменяется, так как при химическом взаимодействии происходит уменьшение концентрации вступающих в реакцию веществ, что приводит к постепенному замедлению прямой реакции. Одновременно накапливаются продукты реакции, в связи с чем увеличивается скорость обратной реакции (если она протекает).

Например, реакция образования йодистого водорода  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

которая возможна только при столкновении молекул водорода и йода. Скорость химического процесса с течением времени будет уменьшаться, поскольку концентрация реагирующих веществ постепенно убывает и число столкновений молекул в единицу времени соответственно падает.

Согласно определению, скорость реакции зависит от концентрации. Эта зависимость выражается законом действующих масс. В общем виде он был сформулирован К.М. Гульдбергом и П. Вааге (норв.) (1867):

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$   $V = kC_A^a C_B^b$  или для газов  $V = kP_A^a P_B^b$

Эти выражения называют основными постулатами химической кинетики.

Физический смысл константы  $k$  можно установить, если принять все концентрации = 1 :  $C_A = C_B = 1 \Rightarrow V = k$

**Константа скорости** химической реакции есть скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости зависит от природы веществ и от температуры, но не зависит от изменения концентрации реагентов.

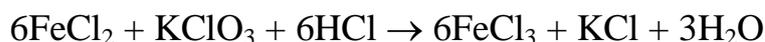
## 2. Кинетическая классификация химических реакций

Химическая кинетика рассматривает большое количество разнообразных реакций. Все они классифицируются по молекулярности реакции или по признаку порядка реакции.

**Молекулярность** – это число частиц, принимающих участие в одном элементарном акте реакции. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Молекулярность характеризуется только целыми числами.

|                       |                           |  |   |
|-----------------------|---------------------------|--|---|
| Моно-<br>молекулярные | $A \rightarrow P$         | $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$                                    | $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ${}^{239}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + \beta^-$ $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{H}$ |
|                       | $2A \rightarrow P$        | $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$                                  | $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{N}_2\text{O}_4$  |
| Би-<br>молекулярные   | $A + B \rightarrow P$     | $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$<br>$C_A \neq C_B$              | $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$<br>$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$   |
|                       | $3A \rightarrow P$        | $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^3$                                  | $3 \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$   |
| Три-молекулярные      | $2A + B \rightarrow P$    | $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 C_B$<br>$C_A \neq C_B$            | $2 \text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  |
|                       | $A + B + C \rightarrow P$ | $V = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_C$<br>$C_A \neq C_B \neq C_C$ | $\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{KHCO}_3$  |

Большинство химических реакций многостадийны и решить вопрос об их молекулярности затруднительно. Например:

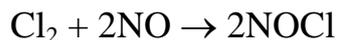


Поэтому характеристика кинетики экспериментально изучаемых реакций даётся на основе более формального понятия – порядка реакции.

**Порядок реакции** – это сумма показателей степеней в кинетическом уравнении реакции:  $aA + bB + cC \rightarrow mM + nN + pP$

$$V = kC_A^a C_B^b C_C^c \quad \eta = a + b + c$$

Общий порядок определяется суммой парциальных порядков реакции по отношению к различным реагентам.



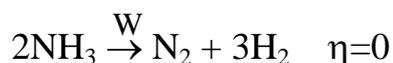
$$v = \frac{dC_{\text{NOCl}}}{dt} = k_1 C_{\text{Cl}_2} \Rightarrow \eta_{\text{Cl}_2} = 1; \quad v = \frac{dC_{\text{NOCl}}}{dt} = k_2 C_{\text{NO}}^2 \Rightarrow \eta_{\text{NO}} = 2$$

$$v = \frac{dC_{\text{NOCl}}}{dt} = k C_{\text{Cl}_2} C_{\text{NO}}^2 \Rightarrow \eta = 1 + 2 = 3$$

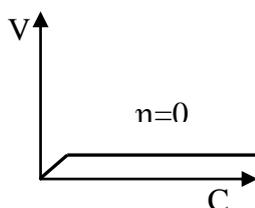
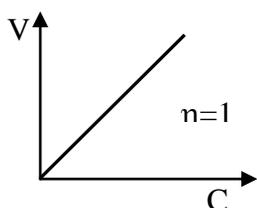
Реакции могут быть 1, 2, 3, 0 и дробного порядка.

**Нулевой порядок** означает, что скорость постоянна и не зависит от концентрации реагента.

Например, реакция разложения аммиака на поверхности вольфрама не зависит от концентрации (парциального давления) аммиака и является реакцией нулевого порядка:

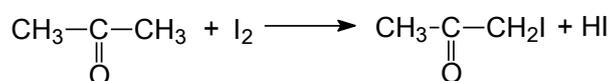


Нулевой порядок наблюдается в гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода вещества больше скорости его расходования, и в каталитических процессах. Скорость реакции нулевого порядка постоянная.



Таким образом, порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и может не зависеть от коэффициентов уравнения, описывающего эту реакцию.

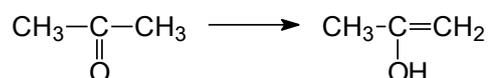
Кинетический порядок равен молекулярности только в простых реакциях, но чаще этого не наблюдается. Рассмотрим, например, бимолекулярную реакцию ацетона с йодом:



Экспериментально установлено, что ее скорость зависит только от концентрации ацетона:

$$v = k C_{\text{CH}_3\text{COCH}_3} \quad \eta = 1$$

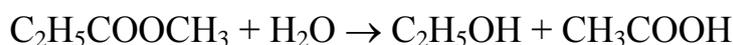
Скорость данной реакции не зависит от концентрации йода, так как самой медленной стадией процесса является первая стадия (енольного перехода):



Самая медленная стадия химической реакции называется **лимитирующей** стадией. Она определяет скорость химического превращения и кинетический порядок реакции в целом.

Молекулярность реакции не совпадает с порядком реакции в случаях:

1. Постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции. При гидролизе сложного эфира изменение концентрации воды зависит только от изменения концентрации эфира. Реакция бимолекулярная, описывается кинетическим уравнением первого порядка.



$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} \Rightarrow V = kC_{\text{эф}}C_{\text{H}_2\text{O}} = k'C_{\text{эф}} \quad \eta = 1$$

2. Ступенчатый характер реакции:



Первая стадия протекает быстро, образуется нестойкий продукт  $\text{NOCl}_2$ . Вторая стадия – лимитирующая, она определяет скорость и порядок реакции:

$$V = kC_{\text{NOCl}_2}C_{\text{NO}} \quad \eta = 2$$

Реакция трехмолекулярная, но второго порядка.

Порядок реакции – это **эмпирический** параметр, показывающий зависимость скорости суммарного процесса от концентраций реагентов.



Молекулярность и порядок совпадают для одностадийных реакций.

Выведем выражения для аналитического расчета констант скорости реакций 1, 2 и 3-го порядков. Для этого разделим переменные в дифференциальном уравнении, описывающем скорость реакции, и возьмем определенный интеграл, считая, что в начальный момент времени концентрация реагента равна  $C_0$ .

Тогда для реакции первого порядка  $A \rightarrow P$  будем иметь

$$-\frac{dC}{dt} = kC; \quad -\frac{dC}{C} = kdt; \quad -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt$$

$$\ln C_0 - \ln C = kt; \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$$

Выразим  $C_0$  как  $a$  и  $C$  как  $(a - x)$ , где  $a$  – концентрация реагента в начальный момент времени,  $x$  – концентрация продукта или прореагировавшее количество вещества в единице объёма,  $(a - x)$  – концентрация реагента в момент времени  $t$ . Получим удобное для расчётов уравнение для реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность  $\text{с}^{-1}$ .

Для реакций первого порядка характерной величиной является

**время полупревращения**  $t_{1/2}$  реакции, то есть время, которое необходимо, чтобы концентрация реагирующих веществ уменьшилось вдвое по сравнению с исходным значением.

Константа скорости реакции первого порядка обратно пропорциональна периоду полураспада  $\tau$ :

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} = 0,6932\tau$$

Уравнение кинетики реакции второго порядка примем без вывода:

$$2A \rightarrow P: \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)},$$

$$A + B \rightarrow P: \quad k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \text{ если } C_A \neq C_B$$

( $a$  и  $b$  – начальные концентрации веществ А и В)

Константа скорости реакции второго порядка имеет размерность л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>

Для реакций третьего порядка  $3A \rightarrow P$  или  $A + B + C \rightarrow P$  при  $C_A = C_B = C_C$  кинетическое уравнение имеет вид:

$$k = \frac{1}{2t} \left( \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right)$$

Константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность л<sup>2</sup>·моль<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>

Сравнение констант скоростей реакций различных порядков бессмысленно, так как это различные физические величины.

### 3. Сложные реакции

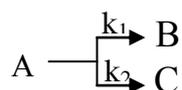
*Простые* реакции – это реакции, при которых взаимодействие между молекулами исходных веществ осуществляется в одном элементарном акте.

Сложными называются реакции, состоящие из двух или большего числа простых реакций.

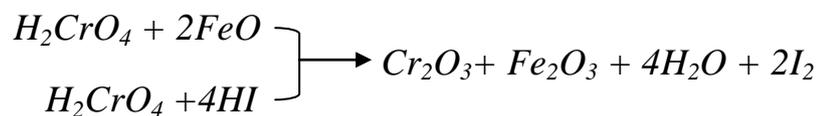
Когда порядок реакции, найденный экспериментально, не соответствует стехиометрическому уравнению реакции, то эта реакция не является элементарным процессом, а протекает по сложному механизму.

Сложные реакции классифицируются по механизму:

1. *Параллельные реакции* – это реакции, при которых исходные вещества одновременно реагируют в нескольких направлениях, образуя разные продукты:







Скорость сопряженной реакции по двум маршрутам определяется скоростью расхода вещества А, то есть  $V = -\frac{dC_A}{dt}$

Сопряженные реакции детально изучены русским ученым Н.А.Шиловым. Эти реакции имеют исключительное значение в биохимических процессах; они протекают при окислении продуктов питания в процессе переваривания пищи. Выделяемая в этих реакциях энергия используется для синтеза в организме белков и нуклеиновых кислот.

5. *Цепные реакции* – это реакции, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций с участием свободных радикалов, атомов или ионов. Для цепных реакций характерны три стадии: 1) зарождение цепи (инициирование); 2) развитие цепи; 3) обрыв цепи.

Для цепных реакций характерна зависимость их скорости от размеров, формы и материала реакционного сосуда (переносчики цепи исчезают в реакциях обрыва цепи вследствие столкновений как друг с другом, так и со стенкой реакционного сосуда); от наличия посторонних инертных веществ, от давления или концентрации реагирующих веществ, температуры.

Скорость неразветвленной цепной реакции пропорциональна числу переносчиков цепи  $n$  и возрастает от  $V=0$  до значения, определяемого выражением:

$$V = k [A]w_i / k_o,$$

$[A]$ -концентрация реагента, подвергшегося превращению по цепному механизму;  $k$  – константа скорости продолжения цепи;  $w_i$  – скорость инициирования;  $k_o$  – константа скорости обрыва цепи на стенке.

#### 4. Кинетика гетерогенных реакций

**Гетерогенными** называются процессы, протекающие на поверхности раздела фаз.

К таким процессам относятся реакции окисления металлов кислородом воздуха, процесс разложения вещества на электродах и др.

Гетерогенные процессы многостадийны. Кроме основного процесса, протекающего на поверхности раздела фаз, обязательны стадии подвода к этой поверхности исходных веществ и отвода от неё продуктов реакции. Ввиду того, что эти стадии протекают последовательно, скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной стадией.

Если определяющей стадией является химическая реакция на поверхности раздела фаз, то гетерогенный процесс описывается законами химической кинетики (протекает в кинетической области).

Если медленно совершается подвод и отвод соответствующих веществ, то гетерогенный процесс описывается законами диффузии (протекает в диффузионной области).

Отличительными признаками диффузионной области являются:

1) влияние интенсивности перемешивания системы на скорость процесса; Энергичное перемешивание жидкости может вывести процесс из диффузионной области в кинетическую.

2) все реакции в диффузионной области текут с близкими скоростями, различающимися между собой лишь как квадратные корни из относительных молекулярных масс диффундирующих компонентов реакции.

3) с понижением температуры процессы переходят в кинетическую область. С повышением температуры константа скорости растет быстрее, чем коэффициент диффузии, и процессы с ростом температуры переходят в диффузионную область.

За счет диффузии происходит изменение концентрации в приповерхностном слое, влияющее на кинетику процесса. Скорость диффузии, то есть количество вещества, подводимого в единицу времени  $t$ , прямо пропорциональна площади поперечного сечения сосуда  $S$ , разности концентраций  $\Delta C$  и обратно пропорциональна расстоянию между слоями  $\Delta x$ , согласно первому закону Фика:

$$m = DSt \left( \frac{\Delta C}{\Delta x} \right)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, зависит главным образом от природы вещества и температуры.

## 5. Фотохимические реакции

**Фотохимическими** называются реакции, которые осуществляются под действием колебаний видимого света, ультрафиолетовых или инфракрасных лучей.

Примерами фотохимических реакций являются фотосинтез, фотография, люминесценция, выцветание красок, синтез витамина D в коже. Под действием света может изменяться качество пищевых продуктов. Например, в молоке уменьшается содержание витаминов (кроме витамина D), молочный жир окисляется и молоко приобретает неприятный привкус. Под действием света могут происходить реакции синтеза (фосген, хлористый водород), разложения (пероксид водорода), окисления.

Ф.Х. Гротгус (Россия, 1817) сформулировал закон, согласно которому

Химически активны лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью.

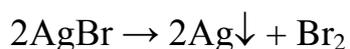
Фотохимическое действие света заключается в том, что атомы или молекулы реагирующего вещества, поглощая световые кванты, возбуждаются, т.е. увеличивается их внутренняя энергия.

В соответствии с этим фотохимические реакции делят на две группы:

1. Реакции, которые и без воздействия света термодинамически способны протекать самопроизвольно. Свет играет роль возбудителя реакции, способствующего снижению ее высокой энергии активации. При этом количество вещества, претерпевшего превращение, может быть непропорциональным количеству поглощенной световой энергии. Такие реакции называются фотокаталитическими.

2. Реакции, для осуществления которых необходима затрата работы извне в форме электромагнитных колебаний. Количество прореагировавших веществ прямо пропорционально поглощенной энергии.

К реакциям второго класса относятся **фотографические процессы** – разложение галогенидов серебра под действием света.



При поглощении света молекулами вещества усиливаются колебательные движения атомов, ослабевают связи между ними, т.е. молекула переходит в возбуждённое состояние.

Между количеством поглощённой энергии и количеством прореагировавшего вещества существует зависимость, выражаемая законом фотохимической эквивалентности Эйнштейна (1912):

Каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант излучения, вызывающего реакцию.

Количество энергии, поглощаемой молекулой, зависит от длины волны электромагнитных колебаний. Большой энергией и химической активностью обладают колебания с большей частотой, т.е. с меньшей длиной волны.

В видимом свете наиболее активными являются фиолетовые лучи, а наименее активна красная часть спектра. Энергия фотона связана с частотой его излучения соотношением:

$$E = h\nu$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $=6,626 \times 10^{-34}$  Дж/Гц);  $\nu$  – частота излучения.

В видимой части спектра наиболее активны фиолетовые лучи, наименее активна красная часть спектра.

Закон Эйнштейна справедлив для первичных процессов. На практике фотохимическая реакция включает последующие вторичные процессы. Экспериментальная проверка закона фотохимической эквивалентности показала, что иногда число прореагировавших молекул не равно числу поглощённых квантов. Поэтому для кинетической характеристики фотохимических реакций введено понятие квантового выхода.

**Квантовым выходом** фотохимической реакции называется отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощённых квантов света:

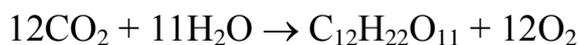
$$\gamma = \frac{N}{n}$$

По закону эквивалентности  $\gamma$  должен быть = 1, но встречаются реакции, у которых он больше или меньше единицы. Отклонения связаны с различными вторичными процессами: световая энергия может расходоваться на побочные процессы, передаваться другим молекулам и т.п.

Квантовый выход меньше единицы наблюдается в тех случаях, когда часть фотонов поглощается молекулами посторонних веществ, находящихся в смеси с реагирующими веществами. Возможна передача энергии молекулами, поглотившими квант света, другим молекулам при взаимных столкновениях. Квантовый выход больше единицы может быть обусловлен тем, что превращения, вызванные поглощением молекулой кванта света, приводят к образованию активных частиц, которые вступают во вторичные «темновые» реакции.

Фотохимические процессы играют важную роль в природе. Важнейшим фотохимическим процессом является протекающий в зелёных растениях

**фотосинтез** – образование углеводов и других органических соединений из диоксида углерода и воды под действием энергии солнечного света, поглощаемого зелёным пигментом растений – хлорофиллом:



Этот процесс очень сложен, состоит из ряда стадий, многие из которых до сих пор изучены недостаточно. Фотосинтез – важнейший биохимический процесс на земле, так как это единственный источник пополнения запасов атмосферного кислорода и органических веществ, которые служат пищей для животных и людей. Основоположником учения о фотосинтезе является К.А. Тимирязев.

подавляющую часть информации об окружающем мире человек и большинство животных получают посредством зрения, основанного на фотоизомеризации *родопсина*, которая запускает цепь ферментативных процессов усиления сигнала и тем

самым обеспечивает чрезвычайно высокую чувствительность вплоть до регистрации отдельных фотонов. Озон образуется в верхних слоях атмосферы из кислорода под действием коротковолнового ( $< 180$  нм) излучения Солнца. Он поглощает излучение Солнца в области 200-300 нм, губительно действующее на живые организмы.

Процесс, прямо противоположный фотосинтезу – превращение химической энергии в световую.

**Хемилюминесценцией** называется генерация света при химических реакциях.

В процессе таких реакций образуются вещества в электронно-возбуждённом состоянии, которые способны испускать свет путём флуоресценции.



Известно большое число хемилюминесцентных соединений (люминол и др.). Распространены билюминесцентные реакции: многие грибы, бактерии, кораллы, моллюски, насекомые способны излучать свет. Например, светлячки испускают жёлто-зелёный свет благодаря реакции окисления люциферина кислородом воздуха при участии специальных ферментов. Билюминесценцию называют «холодным светом», т.к. испускание света не сопровождается выделением тепла.

Хемилюминесценция применяется для оценки состава сложных газовых смесей, в частности, наличия примесей в атмосфере. Достоинством этого метода является легкость автоматизации измерения и высокая селективность. Недостаток — ограниченный перечень анализируемых веществ.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называется молекулярностью и порядком реакции? Всегда ли они совпадают?
2. Что такое кинетическое уравнение реакции?
3. Какие известны типы сложных реакций?
4. Чем объясняются кажущиеся отклонения от закона фотохимической эквивалентности?
5. Каковы особенности протекания цепных реакций? Какие стадии различают в цепных реакциях?
6. Для реакций какого порядка период полураспада не зависит от начальной концентрации?

# ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

## План:

1. Факторы, влияющие на скорость реакции.
2. Зависимость скорости реакции от температуры.
3. Теория активных столкновений и её приложение к бимолекулярным реакциям.
4. Теория переходного состояния или активированного комплекса.

## 1. Факторы, влияющие на скорость реакции

Скорость химических реакций варьирует в широких пределах. Так, для завершения химических процессов, происходящих при взрыве нитроглицерина, достаточно миллионных долей секунды, в то время как ощутимый результат ржавления железа можно обнаружить только за время, измеряемое сутками. Геохимические процессы превращения древесины в уголь реализуются за миллионы лет.

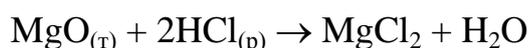
Для того, чтобы активно воздействовать на скорость какого-либо химического процесса в нужном направлении, необходимо знать, какие факторы и в какой мере на неё влияют.

1) **Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ**, как уже отмечалось на прошлой лекции, сформулирована в 1867 году норвежскими учёными К.М. Гульдбергом и П. Вааге:

$$-\frac{dc}{dt} = kC_A^a \cdot C_B^b$$

Закон действующих масс справедлив для гомогенных реакций, протекающих в растворе или в газовой фазе. Необходимо подчеркнуть, что закон действующих масс безоговорочно справедлив лишь по отношению к одностадийным процессам, при которых вещества А и В без каких-либо промежуточных превращений образуют продукты.

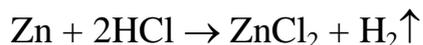
Гетерогенные процессы – это процессы, протекающие на границе двух фаз. К такого типа реакциям относится реакция между твёрдой окисью магния и раствором соляной кислоты:



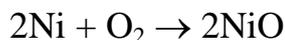
Эта реакция протекает на границе фаз  $\text{MgO}_{(т)}$  – раствор. Её скорость будет зависеть от скорости диффузии  $\text{HCl}$  к поверхности оксида магния, от скорости отвода хлорида магния, а также от площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ.

Скорость гетерогенных процессов зависит от скорости диффузии и от площади поверхности раздела фаз.

Например, в растворе HCl пористый кусок Zn растворится быстрее, чем отполированный слиток той же массы:



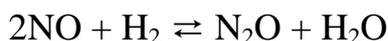
Монокристаллы Ni окисляются крайне медленно, а порошкообразный Ni пирофорен, т.е. сгорает на воздухе даже при комнатной температуре (чем больше измельчено вещество, тем больше его удельная поверхность):



**2) Влияние давления на скорость реакции** вытекает из уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$PV = nRT \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \frac{n}{V} = c \quad \Rightarrow \quad P = cRT$$

Следовательно, изменение давления каждого из компонентов газовой смеси должно оказывать на скорость газовой реакции то же влияние, что и пропорциональное ему изменение концентрации. Например, для газовой реакции



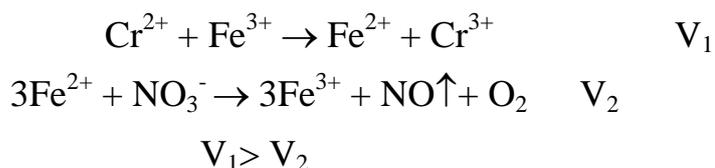
для скоростей прямой и обратной реакций можно записать выражения для скоростей прямой и обратной реакции:

$$V_1 = k_1 P_{\text{NO}}^2 \times P_{\text{H}_2} \quad \text{и} \quad V_2 = k_2 P_{\text{N}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Если повысить общее давление в этой газовой смеси вдвое, то повысятся парциальные давления каждого из компонентов газовой смеси, при этом скорость прямой реакции увеличится в 8 раз, а скорость обратной – в 4 раза:

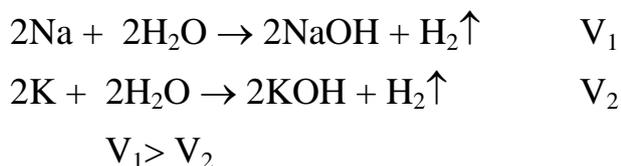
$$V'_1 = k_1 2P_{\text{NO}}^2 \times 2P_{\text{H}_2} \quad \text{и} \quad V'_2 = k_2 2P_{\text{N}_2\text{O}} \times 2P_{\text{H}_2\text{O}}$$

**3) Влияние природы реагентов** можно иллюстрировать, сравнивая две реакции:



Первая реакция протекает очень быстро, когда как вторая имеет более низкую скорость: в первом случае во взаимодействии участвуют только два иона, которые обмениваются электроном, а во втором случае участвуют три иона  $\text{Fe}^{2+}$  и нитрат-ион, причём само взаимодействие приводит к разрыву связей в ионе  $\text{NO}_3^-$ .

Реакция щелочных металлов с водой протекает по одному механизму:



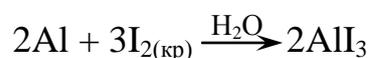
Скорость этих реакций различна, что связано с различной активностью металлов.

Не всегда возможно предсказать скорость реакций на основании химических формул реагентов, однако в результате многочисленных наблюдений было отмечено, что

Взаимодействие веществ с ковалентными малополярными связями протекает медленнее, чем веществ с ионными и полярными ковалентными связями.

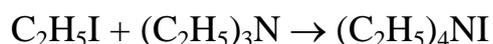
Гомогенные реакции (кроме твёрдофазных) протекают быстрее, чем гетерогенные (скорость гетерогенных реакций лимитируется диффузией и поверхностью раздела фаз).

**4) Влияние катализаторов** на скорость реакции можно рассмотреть на примере реакции порошка алюминия и кристаллов йода. Если в пробирку с такой смесью попадает капля воды, реакция протекает бурно, из пробирки вырывается густой дым:



В отсутствие воды образования йодистого алюминия из Al и I<sub>2</sub> пришлось бы ждать долгие годы. Изучению катализа будет посвящена следующая лекция.

**5) Влияние природы растворителя** на скорость реакции изучалось Н.А. Меншуткиным (1890 г). Было установлено, что значительное число реакций имеют почти одинаковые скорости как в газовой фазе, так и в растворителях, независимо от их природы. Наряду с этим многие очень медленные бимолекулярные реакции в растворах имеют скорость, сильно зависящую от природы растворителя. Классическим примером таких реакций может служить изученная Меншуткиным реакция между йодистым алкилом и триалкиламином с образованием йодистого тетраэтиламмония:

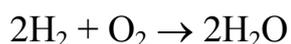


Например, при переходе от гексана к нитробензолу скорость реакции возрастает в 1380 раз. Причины медленного течения реакций в растворах могут быть различными и не всегда подаются учёту. Растворитель может играть роль катализатора, образуя неустойчивые промежуточные соединения с молекулами реагентов.

Наименьшими являются скорости реакций в алифатических углеводородах, наибольшей – в кетонах и спиртах, что связано с различной полярностью и поляризуемостью молекул этих веществ.

#### **б) Зависимость скорости реакций от температуры.**

Известно, что скорость химических реакций в подавляющем большинстве случаев с нагреванием возрастает. Она очень чувствительна к изменению температуры. Так, если осуществить синтез воды по реакции



при 20 °С практически невозможно, на это потребовалось бы 54 млрд. лет, то при 400 °С для этого взаимодействия потребуется около 80 суток, при 500 °С – всего 50 минут, а при 700 °С реакция происходит в течение 0,0001 сек. (десятитысячных долей секунды) в форме взрыва.

В 1879 году голландский учёный Вант-Гофф, проанализировав накопленный экспериментальный материал, сформулировал приближённое правило:

При повышении температуры на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза.

Величина отношения скорости реакции при температуре (Т+10°) и Т° называется температурным коэффициентом реакции.

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad \gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \approx 2 \div 4$$

$\gamma$  – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Величина  $\gamma$  для большинства реакций колеблется от 2 до 4, в биохимических реакциях – от 1,5 до 3. Поэтому, если в результате какого-либо заболевания температура человеческого тела поднялась, например, с 36,6° до 39,5°С, это означает увеличение скорости происходящих в нём биохимических процессов в 1,13 – 1,39 раз, т.е. на 13 – 39 %.

Правило Вант-Гоффа носит весьма приближённый характер и служит лишь для ориентировочной оценки возможного влияния температуры на скорость реакции. Значение коэффициента  $\gamma$  часто выходит за указанные Вант-Гоффом пределы, а для данной реакции оно не остаётся одним и тем же в различных интервалах температуры.

При высоких температурах  $\gamma$  уменьшается, приближаясь к единице, и правило Вант-Гоффа не выполняется.

Точнее зависимость скорости реакции от температуры передаёт соотношение

$$\ln k = -\frac{a}{T} + b,$$

полученное первоначально опытным путём шведским учёным С. Аррениусом (1889). В этом уравнении а и b – независимые от температуры эмпирические константы, определяемые природой реагентов.

## 2. Зависимость скорости реакции от температуры.

До развития идей Аррениуса считалось, что при повышении температуры увеличивается частота соударений между молекулами реагентов и соответственно возрастает скорость реакции. Однако, по уравнению молекулярно-кинетической теории

$$z_0 = 1,684 \cdot 10^{46} \delta c_1 c_2 \sqrt{\frac{T(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}}$$

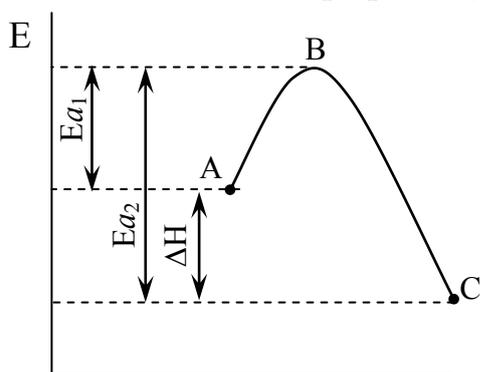
( $z_0$  – число столкновений молекул газов в  $1 \text{ см}^3$ ,  $\delta$  – средний диаметр молекул,  $M_1$  и  $M_2$  – молекулярные массы газов,  $c_1$  и  $c_2$  – их концентрации) следует, что число столкновений молекул прямо пропорционально  $\sqrt{T}$ . Так, при увеличении температуры на  $10^\circ$  от 293 до 303 К  $z_0$  увеличится не в 2 – 4 раза, как скорость реакции, а всего лишь в  $\frac{\sqrt{303}}{\sqrt{293}} = 1,017$  раза. То есть частота соударений возрастает меньше, чем скорость реакции. И наоборот, расчётное число столкновений молекул газа  $\sim 10^{28}$  за 1 секунду, и 1 моль газа реагировал бы с 1 моль другого газа за  $10^{-5}$  секунд; тем не менее, в большинстве случаев скорости реакций в миллионы раз меньше.

Объяснить наблюдаемые расхождения позволяет теория Аррениуса. Он предположил, что не всякое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к акту химической реакции, т.е. к возникновению продукта этой реакции. Во взаимодействие вступает только небольшая часть молекул, обладающая повышенным запасом кинетической энергии.

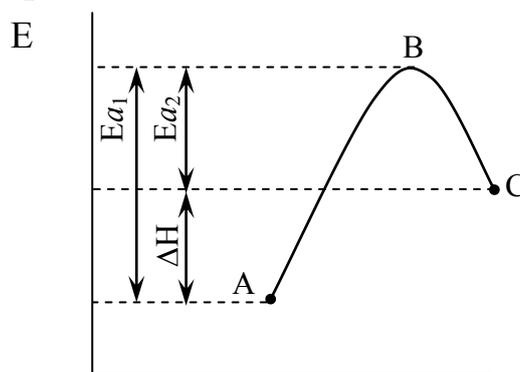
Молекулы, обладающие достаточно высокой кинетической энергией для того, чтобы их столкновение с другими молекулами привело к элементарному акту реакции, называют активными.

Избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, который необходим для того, чтобы молекулы стали реакционноспособными, называется энергией активации.

На пути к осуществлению любой химической реакции стоит как бы энергетический барьер, для преодоления которого молекулы реагентов должны приобрести некоторое критическое значение энергии, превосходящее среднюю энергию. Это избыток энергии над её средним значением и представляет собой энергию активации. Графически это видно на профиле пути реакции.



Ход экзотермической реакции



Ход эндотермической реакции

Точками А и С обозначена средняя энергия реагирующих веществ в начальном и конечном состояниях. Разность между точкой А и В – это энергия активации прямой реакции, между С и В – энергия активации обратной реакции. Разность между энергиями активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту химической реакции:  $\Delta H = Ea_2 - Ea_1$

Преодолеть энергетический барьер могут лишь молекулы, обладающие избыточной энергией. Т.е. энергией активации.

Чем выше энергия активации, тем меньше скорость реакции. Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ, но не зависит от температуры. Повышение температуры вызывает прирост числа активных молекул и, следовательно, значительно ускоряет реакцию.

Активация молекул может быть достигнута подводом не только теплоты, но и других видов энергии: лучистой, электрической, энергии радиоактивных частиц и т.п.

Применяя понятие об энергии активации, легко понять физический смысл констант в уравнении Аррениуса:

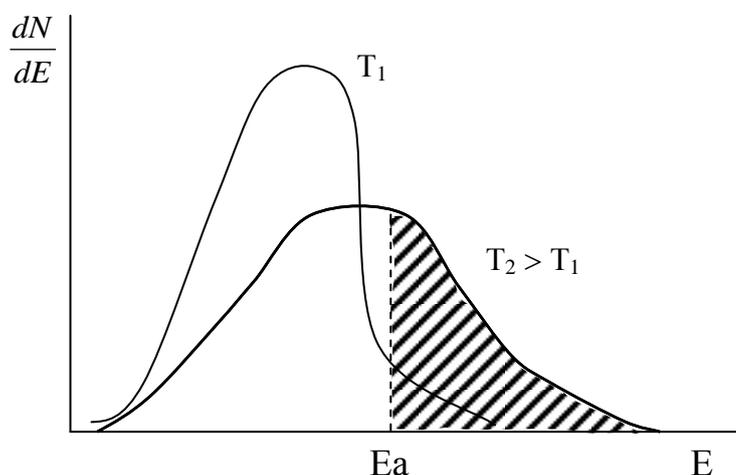
$$\ln k = -\frac{a}{T} + b \quad \Rightarrow \quad \ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln z_0 \quad \text{или} \quad k = z_0 e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Сравнивая уравнения, можно видеть, что  $b = \ln z_0$  – коэффициент  $b$  равен логарифму общего числа соударений в единице объёма за секунду,  $a = \frac{Ea}{R}$  – коэффициент  $a$  равен отношению энергии активации и газовой постоянной и определяет долю активных соударений.

### 3. Теория активных столкновений и её приложение к бимолекулярным реакциям.

Высказав предположение об активных молекулах, Аррениус (1889) положил начало развитию теории активных столкновений. Согласно этой теории, реакция возможна лишь при столкновении молекул, обладающих определённой энергией, избыточной по сравнению со средней. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции.

Эту зависимость можно показать на кривых распределения Больцмана-Максвелла. Они показывают отношение числа активных молекул к общему числу молекул.



Площадь под изотермой равна общему числу частиц:  $\int_0^{\infty} \frac{dN}{dE} dE = N$

Реакционноспособными будут лишь те частицы, энергия которых отвечает некоторому порогу  $E_a$  – энергии активации. Число активных частиц равно:

$\int_{E_a}^{\infty} \frac{dN}{dE} dE = Na$  и графически выражается заштрихованной площадью. Отношение

заштрихованной площади ко всей площади под изотермой – это доля активных

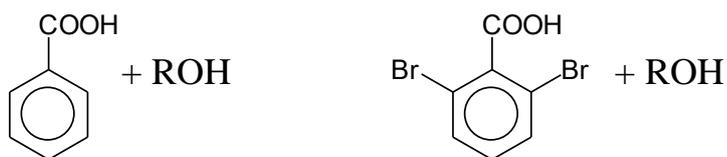
молекул. Она определяется в соответствии с законом Больцмана-Максвелла:  $\frac{Na}{N} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$

или  $Na = N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

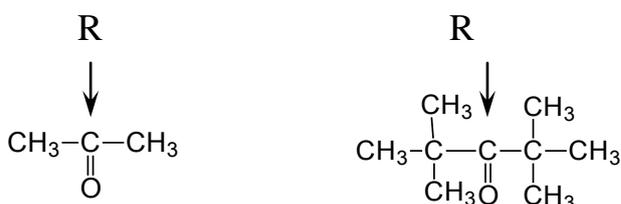
С ростом температуры изотерма смещается вправо, становится более низкой и пологой – количество частиц с энергией, большей  $E_a$  резко возрастает. Эта

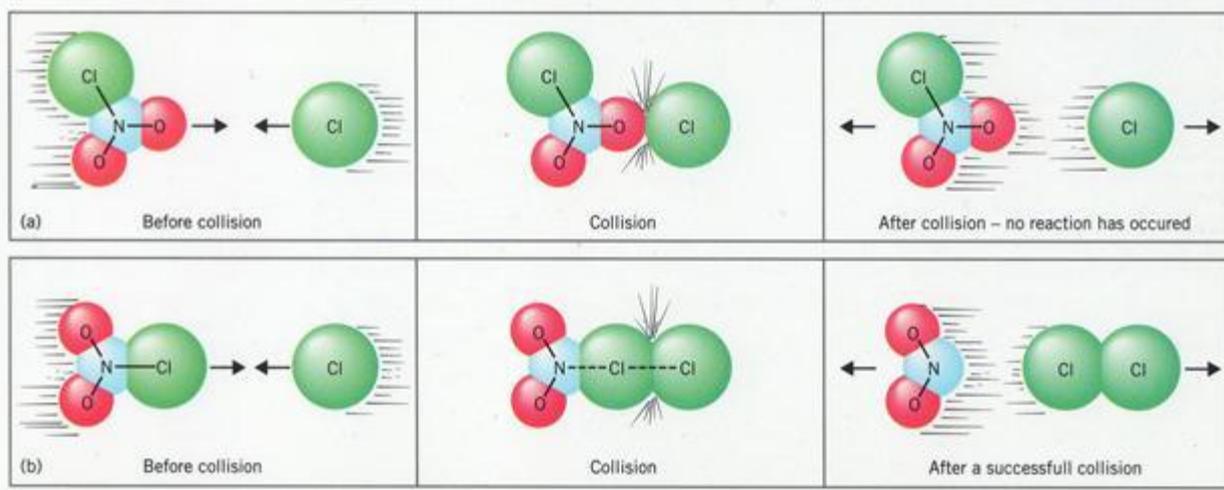
зависимость выражается уравнением Аррениуса  $k = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , которое эквивалентно уравнению Больцмана-Максвелла: константа скорости определяется числом активных частиц, а число столкновений – общим числом частиц.

Для протекания реакции недостаточно, чтобы в момент столкновения молекулы обладали нужным запасом энергии. Важно также и то, как молекулы ориентированы в пространстве в момент встречи. Взаимодействию благоприятствует столкновение молекул в положениях, когда соприкасаются их реакционные участки. Так, если бензойная кислота легко вступает в реакцию со спиртами, то её галогензамещённые производные – медленнее, т.к. близко расположенные атомы галогенов экранируют реакционный центр.



Или, например, приближение реагента R к карбонильной группе ацетона облегчено, т.к. реакционный центр открыт. Совсем иначе дело обстоит с дитретичным изобутилкетонем, карбонил которого экранирован метильными группами. Молекулы реагента хотя и приходят в столкновение с кетоном, не всегда сближаются с группой C=O даже при достижении энергии активации.





Долю столкновений с надлежащей ориентацией оценивают с помощью стерического фактора (греч. *sterios* – пространственный) – множителя, который вводится в уравнение Аррениуса:

Стерический фактор  $p$  характеризует вероятность определённой геометрической конфигурации частиц при столкновении.

$$k = p \cdot z_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Стерический коэффициент определяют сравнением рассчитанной скорости с найденной опытным путём, т.е. это эмпирический фактор. При неблагоприятной ориентации молекул по отношению друг к другу  $p < 1$  и тем меньше, чем сложнее форма молекул реагентов. При благоприятной ориентации  $p = 1$ . Но в некоторых реакциях значение  $p$  может быть больше единицы, что с позиции данной теории необъяснимо.

Теория активных столкновений с её сравнительно простой трактовкой проблем химической кинетики оказалась довольно плодотворной и объяснила много разнообразных факторов. Но вместе с тем из-за своей схематичности она привела к противоречиям с опытом. Метод активных столкновений не объясняет влияния растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов на скорость реакции.

#### 4. Теория переходного состояния или активированного комплекса.

В дальнейшем молекулярная кинетика развивалась на базе законов классической и квантовой механики (Эйринг, Эванс, Поляни, 1935). Новое направление в развитии теории кинетики назвали теорией переходного состояния или активированного комплекса.

Теория активного комплекса основана на том, что всякая химическая реакция протекает путём постепенной перестройки химических связей с образованием некоторого активного комплекса, который распадается на продукты реакции.

Так, например, реакцию разложения йодистого водорода можно представить следующим образом:

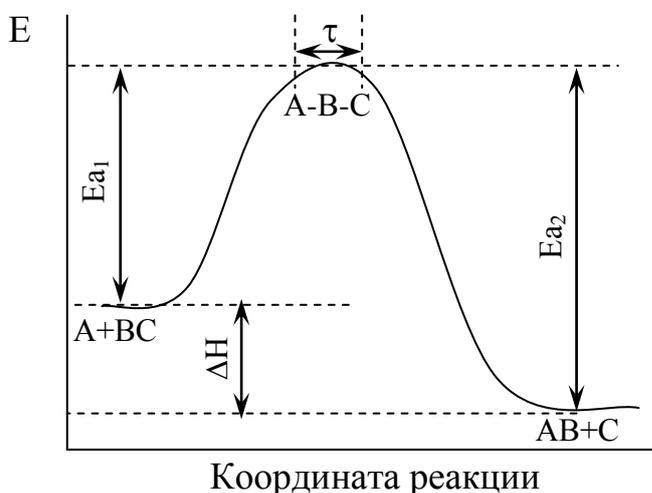


Сначала две молекулы HI расположены достаточно далеко друг от друга. При этом существует взаимодействие лишь между атомами в молекуле. После сближения на достаточно короткое расстояние начинают возникать связи между атомами, входящими в состав разных молекул, и связи H – I становятся более слабыми. В

дальнейшем они ещё более ослабевают и полностью разрываются, а новые связи H – H и I – I, наоборот, упрочняются. В результате происходит перегруппировка атомов и вместо исходных молекул HI образуются молекулы H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>. В процессе сближения и перегруппировки атомов молекулы образуют малоустойчивый активный комплекс (переходное состояние).

Промежуточная конфигурация атомов реагентов, в которой старые связи ещё не целиком разрушились, а новые не полностью образовались, называется активированным комплексом.

Этот комплекс существует недолго и не является молекулой или промежуточным соединением, поскольку обладает максимальной энергией. Он быстро распадается с образованием продуктов реакции. На его образование необходима затрата энергии, равная энергии активации, которая значительно меньше, чем просто разрыв связей в исходных молекулах, т.к. этому разрыву в активированном комплексе способствует деформация электронных облаков в сторону образования новых связей.



На профиле пути реакции активированный комплекс соответствует вершине энергетического барьера – это разность потенциальной энергии активированного комплекса и реагентов. Обладая такой энергией, молекулы исходных веществ А и ВС в состоянии преодолеть энергетический барьер и перейти в конечные продукты реакции. Существующая на вершине энергетического барьера конфигурация атомов А-В-С является активным комплексом или переходным состоянием. Время  $\tau$ , за которое система проходит этот участок, называется временем жизни активного комплекса.

Теория переходного состояния даёт следующее выражение для константы скорости:

$$k = \chi \frac{RT}{N_A h} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

где  $\chi$  (каппа) – трансмиссионный (лат. transmission – передача) коэффициент или коэффициент прохождения, учитывающий возможность распада активированного комплекса на молекулы исходных веществ. Он учитывает долю активных комплексов, которые распадаются с образованием продуктов реакции; а доля  $1 - \chi$  активных комплексов распадается на исходные вещества. Для большинства реакций трансмиссионный коэффициент близок к единице и для приближённых расчетов его можно не учитывать. Для некоторых реакций, например, с образованием одной частицы при малых давлениях,  $\chi < 1$ . Величина  $e^{\frac{\Delta S}{R}}$  называется энтропийным множителем и эквивалентна стерическому фактору уравнения Аррениуса. По значению энтропии образования активированного комплекса реакции делятся на быстрые ( $\Delta S \gg 0$ ,  $p > 1$ ), нормальные ( $\Delta S = 0$ ,  $p = 1$ ) и медленные ( $\Delta S \ll 0$ ,  $p < 1$ ). Таким образом, теория активированного комплекса объясняет возможность значения  $p > 1$ , что было необъяснимо в теории активных столкновений. Эти теории представляют собой различные подходы к теоретическому обоснованию механизма реакций, они взаимно дополняют друг друга.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называется скоростью химической реакции и как она зависит от концентрации реагирующих веществ?
2. Как зависит скорость реакции от температуры?
3. От чего зависит константа скорости реакции и какие факторы влияют на нее?
4. Каков физический смысл энергии активации?
5. Как энергия активации влияет на скорость химических реакций?

## КАТАЛИЗ

### План:

1. Общая характеристика катализа
2. Каталитическая активность, специфичность и избирательность
3. Гомогенный катализ
4. Гетерогенный катализ
5. Ферментативный катализ

### 1. Общая характеристика катализа

Важнейшим фактором, влияющим на скорость химической реакции, является наличие катализатора.

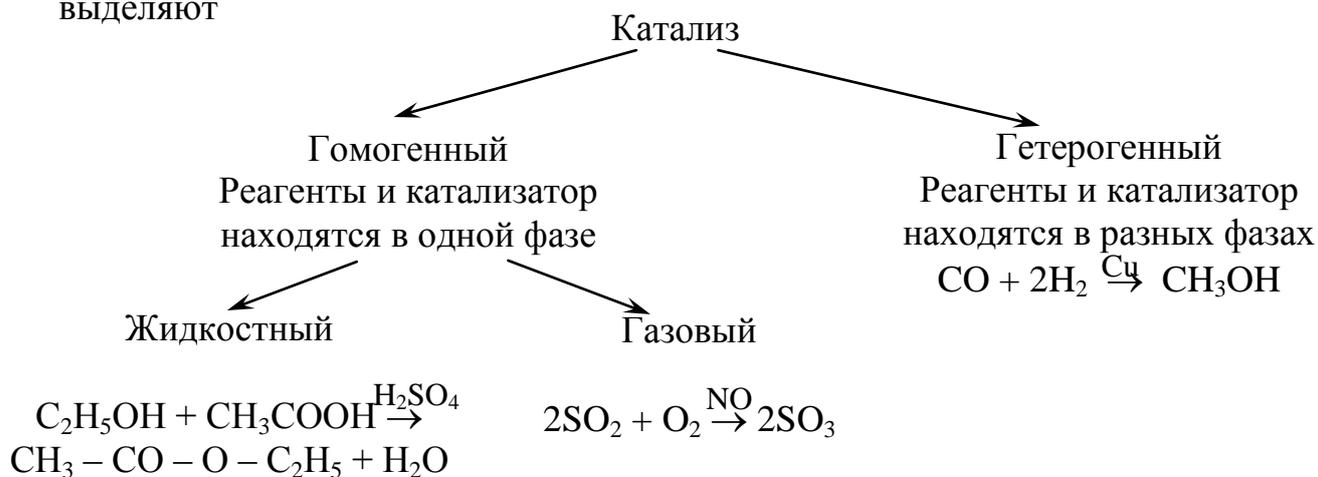
Катализатор – это вещество, взаимодействующее с молекулами реагирующих веществ, изменяющее скорость химической реакции и выделяющееся на последующих стадиях в химически неизменном виде.

Человечество использует влияние катализа с незапамятных времён – все процессы брожения, сыроварения, хлебопечения, виноделия, выделки кожи идут с участием биологических катализаторов – ферментов.

Действие катализатора нередко вызывает реакцию, протекание которой в его отсутствии практически незаметно.

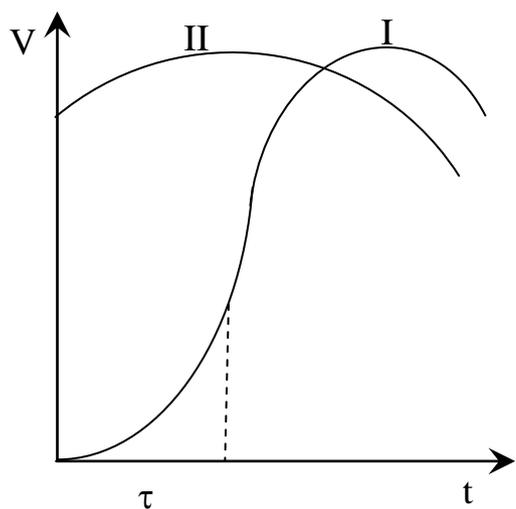
Каталитическое действие осуществимо лишь в отношении термодинамически возможных реакций, когда  $\Delta G < 0$ .

В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ выделяют

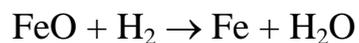


Кроме того, выделяют автокаталитические реакции, то есть такие реакции, в которых катализатором является один из продуктов реакции:

**Автокатализ** – ускорение реакции под действием одного из её продуктов.



При восстановлении окиси железа водородом первоначальная скорость реакции мала, а с появлением небольшого количества железа скорость резко возрастает.



Когда же основная масса вещества прореагирует, скорость реакции замедляется (кривая I). Таким образом, кривая скорости автокаталитической реакции проходит через максимум.

Промежуток медленного течения автокаталитической реакции называется **периодом индукции**.

Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, а на последующих стадиях в результате убыли концентрации реагентов скорость начинает уменьшаться; кинетическая кривая продукта автокаталитической реакции имеет характерный S-образный вид.

Этот период может и не наблюдаться, если заранее внести в смесь некоторое количество катализирующего продукта (кривая II).

**Фотокатализом** называют изменение скорости реакции, вызванное совместным действием света и катализатора.

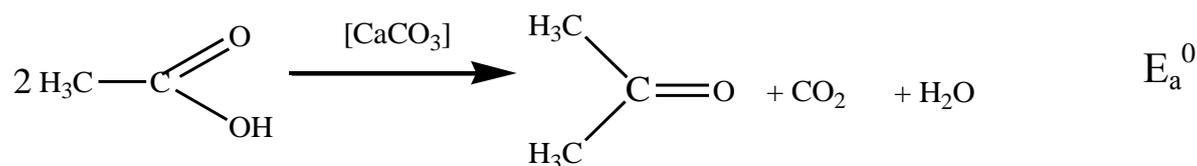
Различают несколько типов фотокаталитических реакций: в одних – свет действует на катализатор, переводя его в активное состояние, после чего происходит обычная химическая реакция; в других – свет поглощается субстратом, а катализатор ускоряет фотохимическое превращение.

Механизм действия фотокатализаторов рассмотрим на примере одного из самых распространенных – диоксида титана  $\text{TiO}_2$ . Вредные органические и неорганические загрязнители, бактерии и вирусы, адсорбируются на поверхности фотокатализатора  $\text{TiO}_2$ , нанесенного на пористый носитель (фотокаталитический фильтр). Под действием света от УФ-лампы они окисляются до углекислого газа и воды.

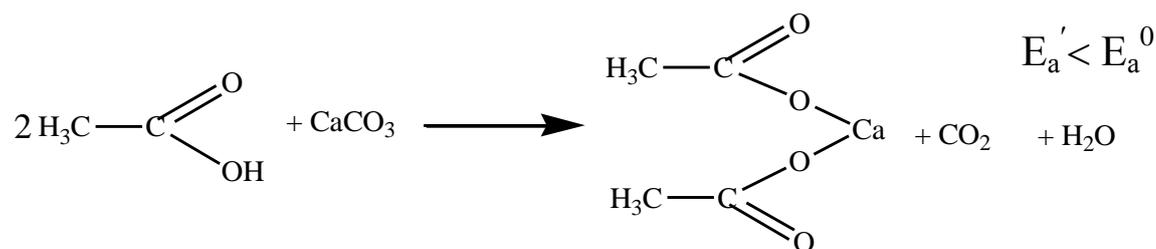
Фотокатализаторы на основе нанопорошков  $\text{TiO}_2$  можно использовать для очистки самых разнообразных веществ – воды, воздуха, нефти. В последнем случае окислению подвергаются, в первую очередь, серосодержащие примеси.

Механизм каталитического действия заключается в том, что катализатор образует активированный комплекс с реагирующими веществами, а затем регенерирует и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.

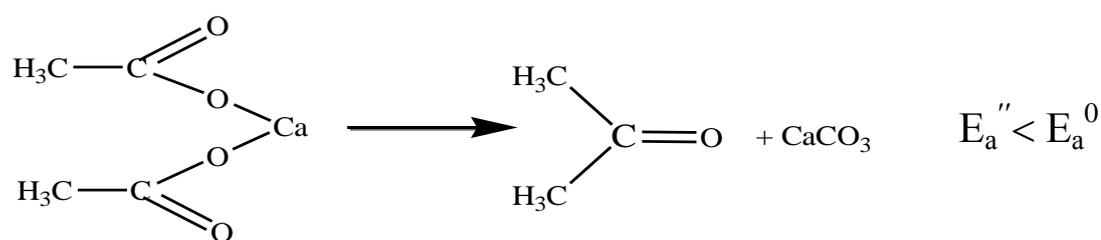
Примером реакции, в которой природа промежуточного продукта достаточно ясна, может служить превращение уксусной кислоты в ацетон, происходящее при пропускании паров кислоты над карбонатом кальция. Карбонат при этом превращается в ацетат, а последний разлагается, образуя ацетон и снова карбонат. Пусть для этой реакции энергия активации равна  $E_a^0$ :



Катализатор вступает во взаимодействие с реагентом, образуя промежуточное соединение — ацетат кальция, что возможно при меньшей энергии активации  $E_a'$ :



Далее ацетат разлагается с образованием конечного продукта — ацетона — и освобождением катализатора в первоначальном виде:



Реакция с участием катализатора проходит через промежуточные стадии, каждая из которых характеризуется меньшей высотой активационного барьера, чем в случае протекания этой же реакции в отсутствие катализатора.

Для проверки схемы реакции следует приготовить в чистом виде предполагаемый промежуточный продукт и исследовать его свойства. Опыт показывает, что ацетат кальция, играющий в реакции роль промежуточного продукта, действительно при нагревании разлагается и даёт карбонат и ацетон; этим и доказывается правильность предложенной схемы.

Природа промежуточных продуктов чрезвычайно разнообразна. Иногда это вещество определённого состава, которое можно выделить и определить, иногда это лабильные молекулы или радикалы, существующие лишь очень короткое время, доказать их присутствие удаётся лишь определёнными методами анализа (спектрофотометрически). Промежуточные соединения могут получаться на поверхности катализатора и быть неотделимыми от него. Исследование таких поверхностных соединений сопряжено с определёнными трудностями.

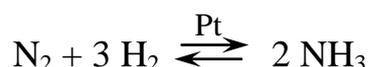
Однако в общем случае катализатор ведёт реакцию по иному пути, чем реакция без катализатора, поэтому и энергия активации каталитической реакции сильно отличается от энергии активации некаталитической реакции. Вспомним, что энергия активации входит в показатель степени в уравнении для константы скорости. Поэтому, даже сравнительно небольшое понижение  $E_a$  сильно отражается на скорости процесса химического превращения. Так, для реакции разложения пероксида водорода

$$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

значение  $E_a = 75$  кДж/моль, а в присутствии катализатора металлической платины Pt значение  $E_a$  снижается до 49 кДж/моль, в то время, как в присутствии фермента каталазы значение  $E_a$  составляет всего 23 кДж/моль.

Особенностью действия катализаторов является то, что

катализатор не влияет на положение равновесия, он в равной степени изменяет скорость прямой и обратной реакций и ускоряет наступление равновесия:



В присутствии катализатора нельзя получить в равновесной смеси больше продуктов реакции, чем без него. Введение катализатора даёт возможность быстро достигнуть равновесия при пониженных температурах, т.е. в более выгодных для практики условиях.

По сравнению с количествами реагирующих веществ количество катализатора ничтожно мало. Например, скорость окисления сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в водном растворе значительно возрастает при введении катализатора – сульфата меди уже в количестве  $10^{-13}$  моль/л. С увеличением концентрации катализатора возрастает и скорость химической реакции.

Различают положительный и отрицательный катализ (соответственно увеличение и уменьшение скорости реакции), хотя часто под термином «катализ» подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют ингибированием (лат. *inhibire* - удерживать).

Вещества, замедляющие скорость химической реакции, называются **ингибиторами** или стабилизаторами.

Действие ингибитора сводится к тому, что он препятствует возникновению активированных комплексов, образование которых могло бы направить реакцию по наиболее выгодному, с точки зрения высоты активационных барьеров, пути.

В практике ингибиторы используют для предохранения жиров, смазочных масел, малоустойчивых веществ от окисления и разложения, а также для замедления процесса коррозии металлов. Ингибиторам присваивают название, связанное с тем конкретным процессом, на который они оказывают тормозящее действие. Так, вещества, позволяющие снизить скорость коррозии металлов в агрессивных средах, обычно называют ингибиторами коррозии ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ).

В том случае, если ингибитор тормозит процесс окисления, его называют антиокислителем, или антиоксидантом. Антиокислители широко применяют для стабилизации крекинг-бензинов и смазочных масел, предохранения от старения полимерных материалов и эластомеров (каучуков).

В пищевой промышленности антиокислители используют для предотвращения окислительной порчи жиров и жиросодержащих продуктов и увеличения сроков их хранения. В состав ряда животных и растительных жиров входят природные антиокислители. Наиболее активными из них являются токоферолы (витамины группы E). Антиокислительным действием обладают также производные пирокатехина, танины. При производстве и очистке жиров эти антиокислители могут частично удаляться, что резко снижает стойкость пищевых жиров к окислению. Животные жиры, как правило, очень бедны токоферолами и поэтому дополнительное введение в них токоферолов резко повышает стойкость животных жиров к прогорканию.

Обычно при производстве пищевых концентратов их компоненты подвергают тепловой обработке, после которой жиры легко прогорают. Добавление к ним антиоксидантов позволяет значительно увеличить сроки их хранения.

Синтезирован ряд веществ, обладающих антиокислительным действием. К таким веществам относятся производные фенолов — бутоксианизол и бутокситолуол, и эфиры галловой кислоты — этилгаллат и пропилгаллат. Эти антиокислители, введенные в жиры в малых количествах (0,01% к массе жира), резко замедляет процесс прогоркания. Фенолы и их производные в достаточно больших количествах содержатся в древесном дыме и в копильной жидкости, получаемой из продуктов сухой перегонки древесины. Этим и объясняется стойкость против прогоркания и бактериальной порчи копченых продуктов.

## 2. Каталитическая активность, специфичность и избирательность

Значительная часть применяемых в промышленности катализаторов была подобрана эмпирически, при этом были сформулированы *основные требования к катализатору*: он должен обладать каталитической активностью, быть специфичным, селективным, а также механически прочным, термостойким и способным к регенерации.

**Каталитическая активность** характеризует способность катализатора ускорять химическую реакцию.

Количественно каталитическую активность определяют на основании кинетических экспериментов и представлений о механизме каталитических реакций.

Мерой каталитической активности  $A$  является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора:  $A = V_k - V_0(1 - \varphi)$ , где  $V_k$  и  $V_0$  - скорость реакции в присутствии катализатора и без него соответственно;  $\varphi$  – доля объёма системы, занимаемая катализатором и недоступная для реагирующих веществ.

Каталитическая активность может быть положительной и отрицательной в соответствии с положительным и отрицательным катализом. Часто второй член  $V_0(1 - \varphi)$  настолько мал по сравнению с  $V_k$ , что им можно пренебречь. Поэтому  $V_0(1 - \varphi) \ll V_k \Rightarrow A = V_k$

Удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесённую к единице количества катализатора.

В гомогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесённую к концентрации катализатора:

$$a = \frac{A}{C_k} \approx \frac{V_k}{C_k}$$

В гомогенном катализе скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

В гетерогенном катализе удельной каталитической активностью называют каталитическую активность, отнесённую к единице поверхности  $S$  твёрдого катализатора:

$$a = \frac{A}{S_k} \approx \frac{V_k}{S_k}$$

Катализаторы обладают строгой специфичностью действия.

**Специфичность катализатора** заключается в том, что реакции данного типа ускоряются катализаторами лишь определенного химического состава независимо от того, являются они гомогенными или гетерогенными.

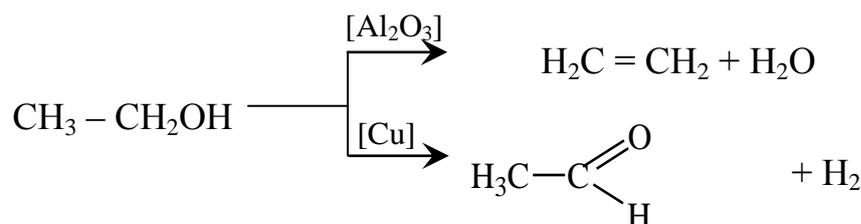
Например, кислотнo-основнoе реакции ускоряются кислотами и основаниями, а окислительно-восстановительные - переходными металлами или их соединениями.

Окись этилена можно получить только в присутствии Ag. Никель катализирует реакции гидрирования, но не окисления, а  $V_2O_5$ , наоборот, хороший катализатор реакций окисления, но не гидрирования.

Во многих случаях исходные вещества способны реагировать в различных термодинамически допустимых направлениях.

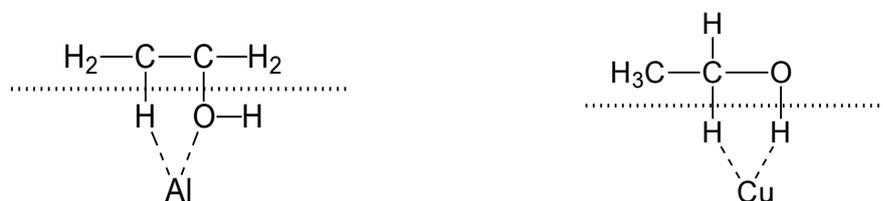
**Избирательностью** или **селективностью** катализатора называется его способность ускорять один из возможных путей реакции, если она может протекать по разным направлениям с образованием различных продуктов.

Так, этиловый спирт при нагревании может превращаться в этилен или в уксусный альдегид. Если в качестве катализатора использовать окись алюминия, то спирт превращается в этилен, при наличии же медного катализатора из него образуется уксусный альдегид:



Природу селективности действия различных катализаторов объясняет мультиплетная теория А.А. Баландина. Согласно этой теории

реагирующая молекула налагается определенной группой атомов на группу активных атомов поверхности — мультиплет (в зависимости от числа атомов — дуплет, триплет и т. д.). При этом образуется промежуточный мультиплетный комплекс.



Поэтому на слое алюминия происходит дегидратация, а на меди — дегидрирование спирта. Таким образом, мультиплетная теория объясняет природу селективности действия различных катализаторов. Рассматривая мультиплетный комплекс как реальное переходное состояние с определенными характеристиками, А. А. Баландин сформулировал и широко развил два принципа теории — *принципы*

*структурно-геометрического и энергетического соответствия* субстрата и катализатора.

Межатомные расстояния и углы связей молекулы реагента должны соответствовать межатомным расстояниям в мультиплете на поверхности катализатора.

Энергия связей в мультиплетном комплексе должна быть близка к энергии межатомных связей в исходных молекулах.

Если энергия связи реагентов с катализатором будет слишком велика, промежуточный комплекс не будет распадаться и образовывать конечные продукты; произойдет отравление катализатора. Если же она будет слишком мала, то не будет происходить образование переходного мультиплетного комплекса.

Особенно высокой специфичностью отличаются ферменты - катализаторы белковой природы, действующие в организмах. Реакции в таких случаях похожи на замок, а ферменты - на ключ, который подходит только к этому замку. Так, для гидролиза различных углеводов необходимы разные ферменты: для крахмала — амилаза, для сахарозы – сахараза и т.п.

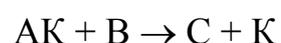
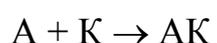
Селективность является важным технологическим свойством катализатора. Её повышение позволяет уменьшить количество побочных продуктов, а значит, путем подбора подходящего катализатора можно увеличить выход целевого продукта. Наибольшей селективностью (95-100%) обладают ферменты и некоторые катализаторы, используемые в гомогенном катализе. Катализаторы, применяемые в гетерогенном катализе, как правило, обладают более низкой селективностью (порядка 70%).

### **3. Гомогенный катализ**

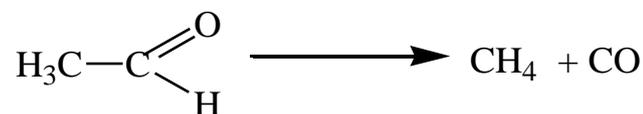
Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. В случае гомогенно-каталитических процессов катализатор образует с реагентами промежуточные реакционноспособные продукты.



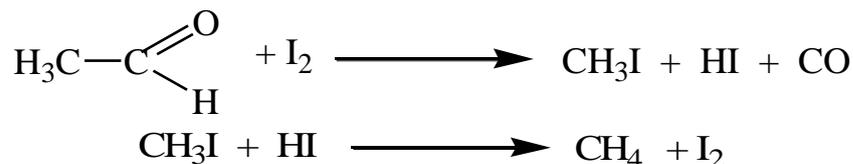
В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс АВК\*) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:



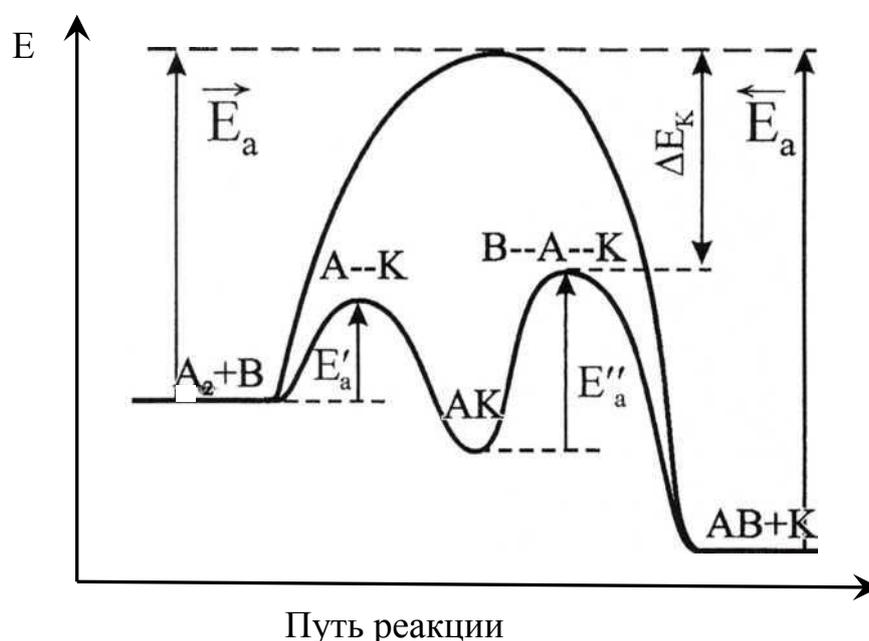
Примером такого процесса может служить реакция разложения ацетальдегида, энергия активации которой  $E_A = 190$  кДж/моль:



В присутствии паров йода этот процесс протекает в две стадии:



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



Энергетический график процессов с участием катализатора и без него приведен на рисунке. Из графика видно, что в присутствии катализатора энергия активации снижается на величину  $\Delta E_K$ , т.е. реакционный путь с участием катализатора является более энергетически выгодным и реакция протекает с большей скоростью.

#### 4. Гетерогенный катализ

В отличие от гомогенного катализа, количественная теория которого в определенной степени разработана, для гетерогенного катализа до настоящего времени не существует единой теории. Тем не менее, хорошее объяснение многих процессов дает **адсорбционная теория гетерогенного катализа**. Ее основные положения сводятся к следующему.

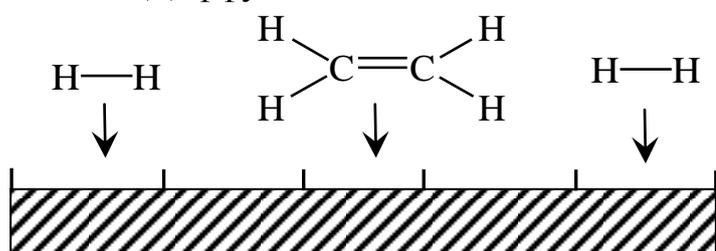
Все гетерогенные каталитические процессы протекают на поверхности раздела фаз. Лучше всего исследованы реакции газовых молекул с поверхностью твердого тела. Исходной стадией всего процесса является адсорбция реагентов поверхностью

твёрдого тела. Химическая адсорбция, или хемосорбция, происходит, когда компоненты реакции химически связываются с активными центрами на поверхности твёрдого тела. Эти активные центры возникают, благодаря высокой реакционной способности поверхностных атомов твёрдого тела, у которых, в отличие от «внутренних» атомов (в объёме), существуют ненасыщенные валентные связи. Часть таких связей «заблокирована» различными примесями из газовой фазы, но остающиеся свободными (ненасыщенными) связи и являются активными центрами, на которых могут адсорбироваться реагирующие молекулы. Число активных центров, приходящихся на единицу массы катализатора, зависит от природы катализатора, способа его приготовления и последующей обработки.

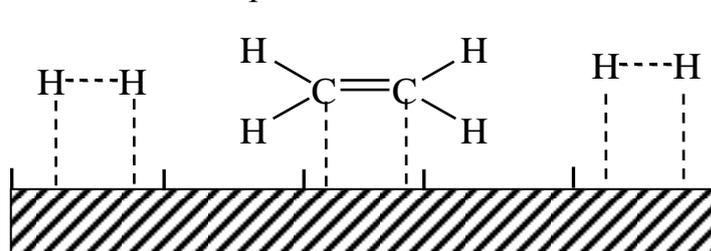
В целом адсорбционная теория катализа включает следующие стадии (на примере реакции гидрирования этилена):

1. Диффузия. Реагирующие молекулы диффундируют к поверхности твёрдого тела
2. Адсорбция. Адсорбция водорода приводит к разрыву связей Н-Н и образованию двух связей А-Н (где А - активный центр).
3. Миграция атомов водорода к адсорбированному этилену и связывание с углеродными атомами
4. Десорбция образовавшейся молекулы этана в результате образования новых связей атомами углерода
5. Диффузия молекул от поверхности твёрдого тела

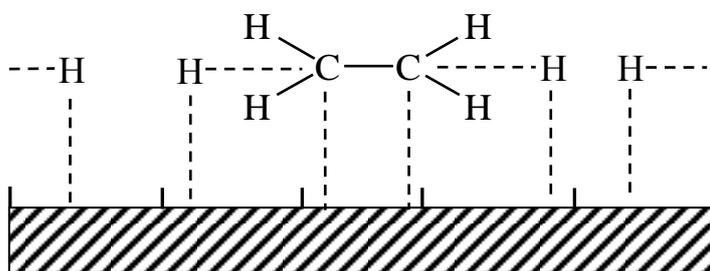
#### 1. Диффузия



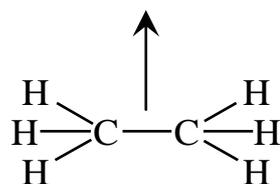
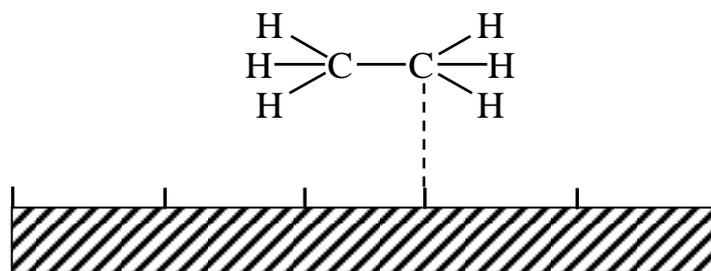
#### 2. Адсорбция



#### 3. Реакция



#### 4. Десорбция



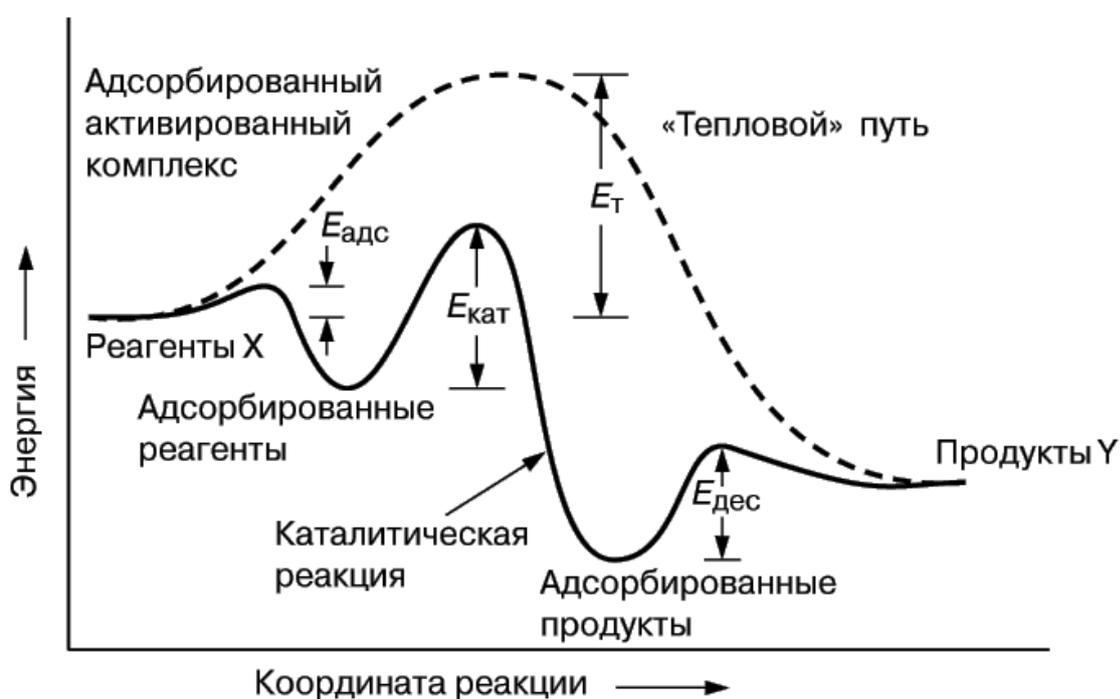
#### 5. Диффузия



Освободившиеся активные центры вновь адсорбируют молекулы эти лена и водорода с повторением далее всего цикла.

Химическая адсорбция приводит к разрыву старых связей в реагирующих молекулах и образованию новых связей с активными центрами, что позволяет молекулам перемещаться (мигрировать) по поверхности твердого тела и затем взаимодействовать между собой. Такой реакционный путь протекает с меньшей энергией активации. Например, платина снижает энергию активации реакции  $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$  примерно на 63 кДж/моль.

Каталитический процесс на поверхности с учётом стадий адсорбции и десорбции характеризуется профилем пути реакции, который называют «трёхгорбой кривой».



1 горб – адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора с образованием активного комплекса за счёт сил межмолекулярного притяжения или химического взаимодействия;

2 горб – собственно химическая реакция между реагирующими веществами на поверхности катализатора;

3 горб – десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.

Присутствие катализатора влияет и на энтропию активации, т.к. конфигурация промежуточного активного комплекса с участием катализатора может отличаться от конфигурации активного комплекса прямого процесса. В результате взаимодействия активных центров катализатора с молекулами реагентов достигается наиболее выгодная их взаимная ориентация.

Таким образом, сущность каталитического действия заключается в том, что

- 1) Катализатор направляет реакцию по пути с более низкой энергией активации
- 2) Катализатор оптимизирует пространственную конфигурацию и взаимную ориентацию участников реакции.

**По физическому состоянию** твёрдого катализатора различают

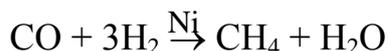
- ♦ катализ на компактных металлах, когда катализатор представлен каким-либо одним металлом в различной степени раздробленности (дисперсности);
- ♦ катализ на носителях, когда катализатор-металл напыляется тонким слоем на какой-либо инертный носитель (фарфор, асбест, активированный уголь);
- ♦ катализ на смешанных катализаторах, когда катализатор представляет собой смесь порошков различных металлов, оксидов или других веществ.

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

**Промотирование** - увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промогаторов).

Вещества, сами не проявляющие каталитической активности, но усиливающие действие катализатора, называются активаторами или **промогаторами**

Например, для катализируемой металлическим никелем реакции



Добавка 1 % окиси церия  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , не являющейся катализатором, усиливает Ni в 12 раз.

**Отравление** – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов).

Примеси, ослабляющие или прекращающие действие катализатора, называют **каталитическими ядами**.

Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор - губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений 0,1 % кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора.

Активность никелевого катализатора, применяемого при гидрировании жидких масел для получения твердого жира, резко снижается, если в водороде присутствует незначительная примесь оксида углерода. Такое действие очень малых количеств каталитического яда объясняется тем, что его молекулы покрывают не всю поверхность катализатора, а оседают (адсорбируются) только на активных центрах, блокируют их и выводят из участия в реакции. Так как активные центры занимают

небольшую часть поверхности, то для их «отравления» достаточно немного молекул каталитического яда.

## 5. Ферментативный катализ

Ферментативный катализ - каталитические реакции, протекающие с участием ферментов - биологических катализаторов белковой природы.

Ферментативный катализ используется людьми тысячи лет, задолго до появления самого понятия «катализ». Получение молочнокислых продуктов, сыра, приготовление теста, вина, красителей и др. продуктов включало применение ферментативных процессов. Технология этих процессов передавалась из поколения в поколение и была эмпирически отработана до совершенства. Считают, что в эволюции жизни и появлении сложных биологических систем (включая человека) важную роль сыграл ферментативный катализ.

Ферментами называются катализаторы белковой природы, образующиеся и функционирующие во всех живых организмах.

Так же как и небиологические катализаторы, ферменты не входят в состав конечных продуктов и не расходуются в процессе катализа, не смещают положения равновесия.

Ферментативный катализ имеет характерные особенности:

**Высокая активность**, на несколько порядков превышающая активность неорганических катализаторов, что объясняется очень значительным снижением энергии активации процесса ферментами. Так, константа скорости реакции разложения перекиси водорода, катализируемой ионами  $Fe^{2+}$ , составляет  $56 \text{ с}^{-1}$ ; константа скорости этой же реакции, катализируемой ферментом каталазой, равна  $3,5 \times 10^7$ , т.е. реакция в присутствии фермента протекает в миллион раз быстрее (энергии активации процессов составляют соответственно 42 и 7.1 кДж/моль).

Константы скорости гидролиза мочевины в присутствии кислоты и уреазы различаются на тринадцать порядков, составляя  $7.4 \times 10^{-7}$  и  $5 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  (величина энергии активации составляет соответственно 103 и 28 кДж/моль).

1 моль фермента каталазы при  $0^\circ\text{C}$  разлагает за одну секунду, 200 000 молей пероксида водорода. Наиболее активный для этой реакции неорганический катализатор — платина — при  $20^\circ\text{C}$  разлагает за одну секунду только 10—80 молей пероксида (на 1 моль атомов катализатора).

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

Некоторые ферменты катализируют превращение практически только одного какого-либо вещества. Например, фермент глюкозооксидаза, получаемый из плесневых грибов различных видов, специфически окисляет  $\beta$ -D-глюкозу до глюконовой кислоты и почти не действует на другие моносахариды.

Многие ферменты действуют только на определенный вид химической связи. Например, фермент пепсин гидролизует пептидные связи в молекулах белка, образованные только ароматическими аминокислотами.

Характерной особенностью действия ферментов является также **высокая чувствительность активности ферментов к внешним условиям** – pH среды и температуре.

Ферменты проявляют свою активность в строго определенном интервале значений pH среды; изменение pH сразу же вызывает уменьшение активности фермента.

Очень чувствительны ферменты и к изменению температуры. Для каждого вида ферментов существует определенная оптимальная температура, при которой он проявляет максимальную активность. Обычно она лежит в пределах 40—60°C. Повышение температуры выше 70—80°C может привести к полной инактивации фермента вследствие денатурации белка. Неорганические катализаторы активны при температурах в несколько сот градусов Цельсия.

Ферментативные процессы (ферментативный катализ) лежат в основе жизнедеятельности всех организмов. В химические функции живых клеток входит разложение и синтез белков, жиров, углеводов и других очень сложных веществ. Благодаря высокой специфичности и активности ферментов за короткое время и при сравнительно низких температурах в живом организме образуются необходимые для жизнедеятельности соединения.

Ферментативный катализ - основа многих современных химических технологий, в частности крупномасштабных процессов получения глюкозы и фруктозы, антибиотиков, аминокислот, витаминов и регуляторов, а также тонкого органического синтеза. Разработаны методы, позволяющие проводить ферментативные реакции в органических растворителях.

С ферментативным катализом связаны перспективы развития иммуноферментного и биолюминесцентного анализа, применения биосенсоров. Созданы методы, позволившие придать каталитическую активность антителам, обнаружена каталитическая активность у рибонуклеиновой кислоты.

Энзимы способны восстанавливать чистоту окружающей среды, как на бытовом уровне, так и в природе. Концентрированные энзимы получают путем длительного

естественного сквашивания-сбраживания-ферментирования овощей и фруктов (даже любой органики). В Тайланде и Малайзии на сегодня эти методики признаны и пропагандируются на государственном уровне.

Органический энзим (фермент) отлично подходит для использования в качестве удобрений и катализаторов, заменяя химические и органические их виды, и при этом отличается экологичностью, простотой использования и огромным эффектом. Раствор энзима в воде используют для подкормки фруктов и ягод, обрызгивание деревьев в цвету, для очистки водоёмов, опрыскивания компоста и мульчи для ускорения созревания.

При непосредственном участии внеклеточных ферментов происходит разложение органических соединений почвы. Так, протеолитические ферменты расщепляют белковые веществ до аминокислот. Уреаза разлагает мочевины до  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Образующийся аммиак и аммонийные соли служат источником азотного питания растений и микроорганизмов. Инвертаза и амилаза участвуют в расщеплении углеводов и по активности этих ферментов можно судить о скорости разложения углеродсодержащих органических соединений. Ферменты группы фосфатов разлагают фосфорорганические соединения почвы и играют важную роль в фосфатном режиме последней. Для характеристики общей ферментативной активности почвы обычно используют наиболее распространенные ферменты, свойственные подавляющему большинству почвенной микрофлоры — инвертазу, каталазу, протеазу и другие.

Благодаря развитию в последние годы промышленности микробиологического синтеза ферменты стали более доступны. Ферменты, катализирующие реакции расщепления водой белков, жиров и углеводов, в очень небольших количествах вводят в синтетические моющие средства, предназначенные для стирки.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Что называется катализом и катализатором? Как классифицируются каталитические реакции?
2. Что такое ингибиторы, антиоксиданты, активаторы?
3. Из каких стадий состоит реакция при гомогенном катализе и чем объясняется увеличение скорости?
4. Каковы основные положения теории гетерогенного катализа А. А. Баландина и какие вопросы она позволяет решать?
5. Что такое ферменты? В чем заключается специфичность их действия?

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### План:

1. Фазовые переходы. Правило фаз.
2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.
3. Двухкомпонентные системы
4. Трёхкомпонентные системы. Экстракция

### 1. Фазовые переходы. Правило фаз.

Большинство веществ могут существовать в одном из трёх агрегатных состояний: газообразном, жидком и твёрдом. В определённых условиях эти фазы способны переходить друг в друга, то есть всякую жидкость путём испарения можно перевести в газ, а охлаждением – в твёрдое состояние. В гетерогенных системах возможны не только химические реакции, но и агрегатные превращения веществ:

Переход вещества из одного фазового состояния в другое называется фазовым переходом или фазовым превращением.

Процессы, при которых вещества без изменения химического состава переходят из одного агрегатного состояния в другое, называются **фазовыми переходами**.



Существуют следующие фазовые переходы:

- 1) жидкость  $\rightleftharpoons$  газ;
- 2) жидкость  $\rightleftharpoons$  твердое тело;
- 3) твердое тело  $\rightleftharpoons$  газ.

Переход жидкости в пар может происходить в виде испарения при малых температурах и парообразования в процессе кипения. Обратный переход пара в жидкость называется конденсацией.

Переход жидкости в твердое тело носит название кристаллизации (или затвердевания), обратный переход – это плавление.

Переход твердого тела в пар – это сублимация (или возгонка), для обратного перехода специального термина нет, но иногда говорят конденсация.

Все рассмотренные фазовые переходы являются фазовыми переходами первого рода.

**Фазовые превращения первого рода** – это такие превращения, которые сопровождаются поглощением или выделением теплоты.

Перечислим их характерные особенности.

1) Скачкообразность. Например, нагреваем лед, при достижении температуры, равной  $0^{\circ}\text{C}$ , лед внезапно начинает превращаться в воду, обладающую совершенно другими свойствами, чем лед.

2) Переход из одной фазы в другую при заданном давлении происходит при определенной постоянной температуре. Так при атмосферном давлении лед начинает плавиться при  $0^{\circ}\text{C}$ , и эта температура остается неизменной вплоть до момента, когда весь лед превратится в воду. До этого момента лед и вода существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом. Конечно, при изменении давления меняется и температура фазового перехода.

3) Переход вещества из одной фазы в другую всегда связан с поглощением или выделением некоторого количества тепла, называемого скрытой теплотой или теплотой фазового перехода. Например, подводя тепло к жидкости, доводим ее до температуры кипения. Дальше тепло продолжаем подводить, но температура жидкости не повышается. Подводимое тепло идет на то, чтобы жидкость превратить в пар. В этом переходе скрытой теплотой является теплота парообразования, в данном случае она поглощается.

**Удельной теплотой фазового превращения** называется величина, равная отношению количества теплоты, которое нужно сообщить единице массы вещества, чтобы при постоянном давлении перевести его из одного фазового состояния в другое.

4) При фазовых переходах происходит изменение удельного объема фаз. Удельный объем – это объем, приходящий на единицу массы вещества:

$$V_{y\partial} = \frac{V}{m}$$

**Фазовые переходы второго рода** – это фазовые превращения, происходящие без поглощения или выделения скрытой теплоты перехода и без изменения удельного объема.

К фазовым переходам второго рода относятся:

1) явление сверхтекучести (без трения), например переход гелия I в гелий II;

- 2) переход металлов в сверхпроводящее состояние;
- 3) переход вещества при определенной температуре из ферромагнитного состояния в парамагнитное.

Температура, при которой наблюдается фазовый переход II рода, называется **точкой Кюри**, по имени Пьера Кюри, который открыл фазовый переход II рода в ферромагнетиках.

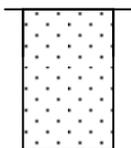
Фазовые превращения (переходы) второго рода происходят сразу во всем объеме, поэтому нельзя говорить о равновесии двух разных фаз. Поэтому в точке перехода нет и скачка внутренней энергии. Следовательно, такие переходы не сопровождаются выделением или поглощением теплоты перехода.

Фазовые переходы второго рода всегда связаны с появлением у тела (системы) какого-либо нового качественного свойства. Например, когда жидкий гелий I переходит в жидкий гелий II, то жидкость остается жидкостью, но она приобретает принципиально новые свойства. Гелий II течет как жидкость, вообще не имеющая вязкости, это явление получило название сверхтекучести.

Фазовые переходы второго рода – очень сложные и интересные явления. Для понимания таких явлений недостаточно представлений классической физики. Понять их можно только на основе квантовых представлений.

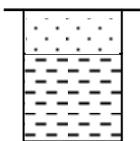
Уточним понятие «фаза»:

**Фазой** называют однородную часть системы, обладающую одинаковым составом, физическими и химическими свойствами и отделённую от других частей системы поверхностью раздела.



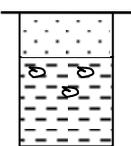
Смесь газов  $N_2$ ,  $H_2$  и  $O_2$  – однофазная система.

$$\Phi = 1; n = 3; K = 3$$



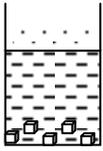
Пусть в закрытом сосуде имеется вода, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Эта система является двухфазной, она состоит из двух фаз: жидкой (вода) и газообразной (смесь воздуха с водяными парами). Если бы воздуха не было, то система все равно была бы двухфазной: жидкая фаза – вода и газообразная фаза – водяные пары.

$$\Phi = 2; n = 1; K = 1$$



Бросим в воду кусочки льда. Система станет трехфазной: твердая фаза – лед, жидкая фаза – вода, газообразная фаза – смесь воздуха с водяными парами. Лёд может быть в виде крупного куска или в виде мелких кристаллов – всё равно это будет одна твёрдая фаза.

$$\Phi = 3; n = 1; K = 1$$



Насыщенный раствор соли в воде – система также трёхфазная: пар над раствором, жидкий раствор и кристаллы соли. Все кристаллы имеют один и тот же состав и составляют одну фазу.

$$\Phi = 3; n = 2; K = 2$$

Системы, состоящие из нескольких фаз, называют **гетерогенными**, из одной фазы – **гомогенными**.

По числу фаз системы бывают однофазные, двухфазные, трёхфазные и т.д.

В насыщенном растворе соли скорость растворения кристаллов и скорость кристаллизации равны

$$V_{\text{РАСТВ}} = V_{\text{КРИСТ}},$$

и устанавливается равновесие

жидкий раствор  $\rightleftharpoons$  кристаллы,

Если уравниются скорости испарения воды и конденсации пара

$$V_{\text{ИСП}} = V_{\text{КОНД}}$$

при постоянном давлении установится равновесие

жидкая вода  $\rightleftharpoons$  пар

Равновесия, которые устанавливаются между отдельными фазами системы при физических переходах веществ из одной фазы в другую, называются **фазовыми равновесиями**.

Система может включать в себя несколько веществ или компонентов:

**Составляющим веществом** системы называется любое вещество, которое участвует в образовании системы, но может существовать и вне её.

Водный раствор соли содержит 2 составляющих вещества –  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl}$ ; ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  не являются составляющими веществами, так как не могут длительное время существовать изолированно.

**Число независимых компонентов** называется наименьшее число составляющих веществ, через которые выражается состав любой фазы системы.

Если в системе не идут реакции, то количество компонентов равно числу веществ в системе.

Например, смесь газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) – гомогенная трёхкомпонентная система, между газами нет химического взаимодействия  $\Rightarrow K = n = 3$ .

Если идут реакции, то число компонент – это минимальное число веществ  $K_{\text{мин}}$ , из которых можно построить систему.

Если вещества взаимодействуют между собой, число компонентов равно числу составляющих веществ минус число уравнений, связывающих их концентрации.

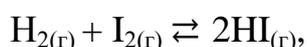
Рассматривая многофазную систему, в которой происходят химические превращения, необходимо учитывать также число уравнений, описывающих химические равновесия. Это уравнения связи концентраций реагирующих веществ через константу равновесия и возможные уравнения материального баланса. Эти дополнительные уравнения надо вычесть из числа составляющих веществ. Число компонентов определяют уравнением

$$K = n - m,$$

где  $n$  – число составляющих веществ,  $m$  – число уравнений материального баланса,  $K$  – минимальное число веществ, необходимых для построения системы.

Рассмотрим пример:

1) Система задаётся напуском произвольных количеств  $H_{2(g)}$  и  $I_{2(g)}$ . Идёт реакция



и концентрации её участников уже не являются независимыми друг от друга, так как связаны уравнением константы равновесия:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Следовательно, в этой системе при числе составных веществ, равном 3 ( $H_2$ ,  $I_2$  и  $HI$ ), число компонентов равно двум:  $3 - 1 = 2$ , где 3 – число составляющих веществ, 1 – число уравнений, связывающих между собой их концентрации:  $K = n - 1 = 3 - 1 = 2$ . Зная концентрации двух составляющих веществ (например,  $HI$  и  $H_2$ ) можно определить концентрацию третьего компонента ( $I_2$ ), который уже не является независимым.

2) Система задаётся напуском произвольного количества  $HI_{(g)}$ . Идёт реакция



$$K_c = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2}$$

Поскольку концентрации  $I_2$  и  $H_2$  в равновесной смеси равны, то добавляется ещё одно условие, связывающее между собой концентрации двух составляющих веществ в газовой фазе и уравнение материального баланса  $[H_2] = [I_2]$ . Тогда

$$K = n - 2 = 3 - 2 = 1.$$

В равновесной системе, образованной  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  число независимых компонентов может быть меньше трёх, так как возможна реакция

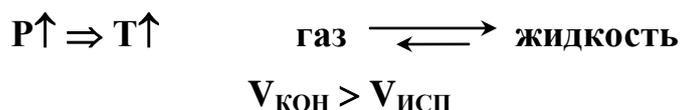
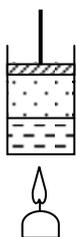


Константа равновесия этой реакции  $K_p = P_{\text{CO}_2}$ . Содержание  $\text{CO}_2$  – постоянная величина и  $\text{CO}_2$  не является независимым компонентом. Если известны исходные концентрации  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$ , то количество  $\text{CO}_2$  можно вычислить. Поэтому  $K = n - 1 = 3 - 1 = 2$ .

По числу компонентов системы бывают однокомпонентные, двухкомпонентные, трёхкомпонентные и т.д.

Равновесие в гетерогенной системе зависит от внешних условий – давления, температуры, концентрации, электрического и магнитного поля и т.п. Несколько таких параметров можно изменять, при этом число фаз сохранится.

Например, если при постоянной температуре сжимать насыщенный пар (увеличивать давление), то пар частично конденсируется, но система останется двухфазной – пар и жидкость, температура при этом возрастёт самопроизвольно.



При увеличении температуры испарение жидкости усилится, давление возрастёт, но двухфазность сохранится.



Если же менять два условия одновременно, то одна из фаз исчезнет и равновесие нарушится. При одновременном повышении температуры и понижении давления жидкость испарится и останется только пар,



при понижении температуры и повышении давления весь пар конденсируется и останется только жидкая фаза



В этой системе можно менять только одно условие.

Число условий, которые можно менять произвольно, не изменяя числа и вида фаз системы, называется **числом степеней свободы или вариантностью** системы.

Соотношение между числом фаз  $\Phi$ , компонентов  $K$  и степеней свободы  $S$  в равновесной гетерогенной системе было получено Гиббсом (1876 г.), это соотношение называется **правилом фаз**:

$$\Phi + C = K + 2$$

Выразим число степеней свободы:  $C = K - \Phi + 2$

Число степеней свободы возрастает с увеличением числа компонентов и уменьшается при росте числа фаз.

По числу степеней свободы различают системы безвариантные ( $C = 0$ ), одно-, двух-, трёхвариантные и т.д.

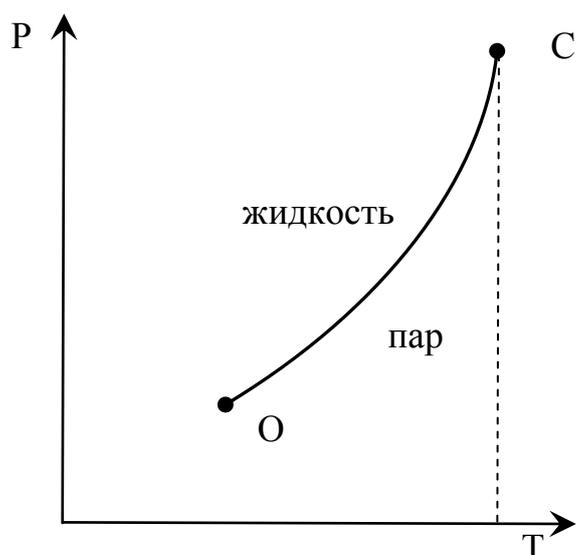
Это уравнение учитывает влияние на равновесие только двух факторов –  $T$  и  $P$ . Если на систему влияют и другие факторы, то число внешних факторов будет больше 2. С другой стороны, в некоторых системах изменение давления или температуры не влияет на равновесие (например, давление не влияет на конденсированные системы). При этом число факторов будет меньше 2. В общем виде  $\Phi + C = K + m$  где  $m$  – число внешних факторов, влияющих на равновесие системы.

## 2. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Применим правило фаз для анализа однокомпонентной системы, состоящей из воды в трёх агрегатных состояниях – жидком, твёрдом и газообразном. Воспользуемся графиком зависимости фазового состояния воды от  $T$  и  $P$ . Такие графики получили название фазовых диаграмм. Их строят на основании экспериментальных данных.

Рассмотрим в качестве примера фазовый переход: жидкость  $\rightleftharpoons$  пар. Имеем закрытый сосуд, в котором при некоторой температуре  $T$  находится двухфазная система: жидкость (одна фаза) и ее насыщенный пар (другая фаза).

**Насыщенный паром** называется пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью.



Состояние динамического равновесия наступает, если число молекул, вылетающих из жидкости в результате теплового движения, равно числу молекул, возвращающихся обратно в жидкость. **вода  $\rightleftharpoons$  пар**

Давление насыщенного пара зависит только от температуры.

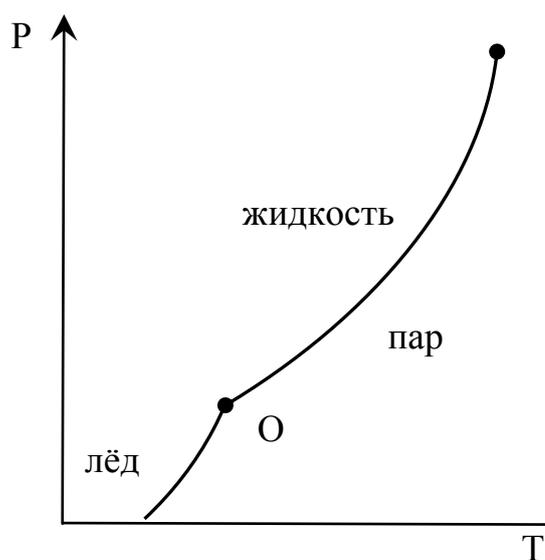
На рисунке кривая  $OC$  – **кривая испарения**. Любая точка этой кривой дает значения давления и температуры, жидкость и пар находятся в динамическом равновесии друг с другом. Точка  $C$  соответствует критической температуре, при которой пар становится неотличимым от жидкости (плотность пара равна плотности жидкости),

поэтому кривая равновесия заканчивается в точке  $C$  при ординате  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$  – критическая температура воды, выше которой жидкая вода существовать не может.

Понятие критической температуры впервые было введено Д. И. Менделеевым в 1860 г. Менделеев назвал ее температурой абсолютного кипения жидкости и рассматривал как ту температуру, при которой исчезают силы сцепления между молекулами, и жидкость превращается в пар независимо от давления и занимаемого ею объема.

В точке  $O$  жидкость охлаждается настолько, что начинается ее затвердевание. Точки, лежащие левее кривой  $OC$ , изображают жидкое состояние вещества, а точки, лежащие правее кривой  $OC$ , – газообразное состояние вещества. Точки же самой кривой  $OC$  отвечают состояниям, в которых существуют одновременно обе фазы вещества, находящиеся в состоянии динамического равновесия.

При дальнейшем отнятии теплоты, затвердевание жидкости, начавшееся в точке  $O$ , будет продолжаться до тех пор, пока вся масса жидкости не перейдет в твердое состояние, причем давление  $P_0$  и температура  $T_0$  будут оставаться неизменными все это время.



Когда вся жидкость перейдет в твердое состояние, то над твердым телом будет по-прежнему насыщенный пар.

Если дальше отнимать тепло у этой системы, давление насыщенного пара будет падать.

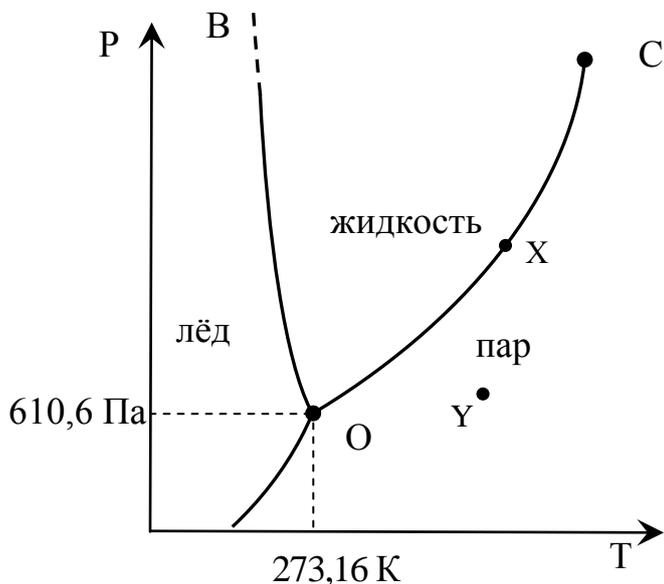
Кривая  $OA$  – кривая сублимации льда, отвечает равновесию фазового перехода:

**твердое тело  $\rightleftharpoons$  пар (газ).**

Кривая равновесия  $OA$  твердого тела с газом (паром) уходит в начало координат, так как при абсолютном нуле ( $T = 0^{\circ}\text{K}$ ) температуры вещество при любом давлении находится в твердом состоянии.

В точке  $O$  сомкнулись уже две кривые равновесия для двух фазовых переходов: кривая равновесия  $OC$  для фазового перехода жидкость  $\rightleftharpoons$  пар (газ) и кривая  $OA$  для фазового перехода: твердое тело  $\rightleftharpoons$  пар (газ).

Кривая равновесия для последнего фазового перехода: жидкость  $\rightleftharpoons$  твердое тело, тоже пройдет через точку  $O$ . Это кривая плавления  $OB$ , она может продолжаться неограниченно. Небольшой наклон влево свидетельствует о том, что с повышением  $P$  точка плавления уменьшается.



Тот эффект, что при повышении давления температура плавления понижается, делает возможным катанье на коньках. Благодаря малой площади лезвия конька давление, создаваемое за счёт веса конькобежца, может быть весьма велико, и если температура не слишком низка, лёд под коньком плавится. Плёнка воды между коньками и льдом действует как смазка, облегчающая скольжение по льду.

В точке  $O$  сомкнулись уже три кривые равновесия для трех фазовых переходов. Кривые  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$  соответствуют равновесию двух фаз и ограничивают области существования каждой фазы. При  $P$  и  $T$ , лежащих в области  $AOB$ , вода существует в виде льда,  $BOC$  – жидкости,  $AOC$  – пара. Все кривые пересекаются в точке  $O$ , которая соответствует равновесию трёх фаз: лёд  $\rightleftharpoons$  жидкая вода  $\rightleftharpoons$  пар. Эта точка получила название тройной точки и координаты её строго определены: для воды  $t_0 = 0,001$  °C,  $P_0 = 610,6$  Па.

Плоскость  $T$ – $P$  с указанными тремя кривыми равновесия называется **диаграммой состояния**. Диаграмма состояния позволяет судить о фазовых превращениях при том или ином процессе.

Определим число степеней свободы  $C = K - \Phi + 2$  тройной точки, любой точки на кривых и точки, лежащей в любой из областей.

Для любой точки на кривых

$$\text{т. X: } K = 1, \Phi = 2 \Rightarrow C = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Система моновариантна: каждой произвольно заданной  $T$  соответствует строго определённая величина давления насыщенного пара ( $AO$  и  $OC$ ) или же произвольно заданному давлению отвечает определённая  $T$  плавления льда ( $OB$ ). Если произвольно изменить какой-либо параметр, то для сохранения равновесия второй параметр должен измениться в зависимости от первого ( $T \uparrow \Rightarrow P \uparrow$ ).

Для точки, лежащей в любой из областей

$$\text{т. Y: } K = 1 \text{ и } \Phi = 1 \Rightarrow C = 1 - 1 + 2 = 2,$$

система бивариантна, то есть в пределах фазового поля можно изменять значения  $P$  и  $T$  независимо друг от друга, ни изменяя числа фаз.

Для тройной точки

$$\text{т. O: } K = 1, \Phi = 3 \Rightarrow C = 1 - 3 + 2 = 0$$

Система нонвариантна: изменение хотя бы одного из условий приводит к исчезновению какой либо из фаз. Например, при повышении  $P$  исчезает пар, при повышении  $T$  – лёд.

**Фазовые переходы играют большую роль в технике, промышленности, в природных явлениях.**

Все фазовые переходы сопровождаются соответствующими тепловыми эффектами. Плавление и испарением и возгонка сопровождаются поглощением теплоты. При осуществлении противоположных по направлению процессов – затвердевания, конденсации, кристаллизации такое же количество теплоты выделяется. Перечисленные процессы фазовых переходов используются на практике для целей охлаждения (так называемое безмашинное охлаждение).

Известно, что при охлаждении и реализации в торговле рыбы широко применяют мелкокусковой водный лёд, для локального охлаждения ушибленного участка тела в медицине используют, например, испарение этилового эфира, при реализации мороженого низкие температуры поддерживают, используя сублимацию твердой двуокиси углерода (“сухой лёд”).

Здесь важно вспомнить, что, согласно правилу сосуществующих фаз Гиббса, фазовые переходы индивидуальных веществ протекают при двух постоянных параметрах состояния – температуре ( $T$ ) и давлении ( $P$ ) (например, кипение воды при нормальном атмосферном давлении протекает при температуре  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а если изменить давление, изменится и температура кипения). Следовательно, с помощью фазовых переходов одного вещества можно получить определенный интервал постоянных, а выбирая вещества с необходимыми свойствами – любую из низких температур. Это обстоятельство широко используется в паровых холодильных машинах.

На процессе испарения основана сушка, имеющая большое значение в технике (высушивание древесины, торфа, зерна и т.п.) и пищевой промышленности (сушка фруктов, макаронных и кондитерских изделий).

При помощи сублимированной сушки консервируют мясо; его замораживают, а затем подвергают обезвоживанию под глубоким вакуумом.

Вода – одна из самых интересных жидкостей. Удельная теплота парообразования воды  $2,26 \cdot 10^6$  Дж/кг – одна из самых больших среди подобных величин. При конденсации пара такое же количество теплоты выделяется. Испарение воды людьми, животными, растениями требует большого количества теплоты, поэтому организмы не перегреваются.

При понижении температуры водяной пар становится насыщенным, при этом выпадает роса. При конденсации пара в жидкость выделяется большое количество теплоты, и температура понижается не очень резко. При возможности заморозков растения поливают, увеличивая влажность воздуха над землёй с целью защиты растений от заморозков.

Очень интересным является и другой фазовый переход: плавление льда и кристаллизация воды. Удельная теплота плавления льда –  $3,34 \cdot 10^5$  Дж/кг. Поэтому при переходе воды в лёд выделяется очень большое количество теплоты, смягчающее климат в прибрежных районах. И, наоборот, при плавлении льда такое же количество теплоты поглощается, что приводит также к смягчению климата (так называемый морской климат, без резких колебаний температуры).

Плотность льда меньше плотности воды и лёд плавает на поверхности воды. Теплопроводность льда маленькая. Плотность воды максимальна при  $4^\circ\text{C}$ . Поэтому глубокие водоёмы не промерзают зимой до дна, что очень важно для жизнедеятельности живых организмов.

### 3. Двухкомпонентные системы

Учение о зависимости свойств многокомпонентных систем и условий их существования от состава получило название «**физико-химический анализ**».

Начало и основное развитие это учение получило в работах Н.С. Курнакова (1912 – 1914) и его школы. В физико-химическом анализе широко пользуются геометрическими методами, представляя зависимости графически в виде диаграмм состав – свойство.

В двухкомпонентных системах нужно учитывать дополнительные параметры состояния – концентрации компонентов. Двухкомпонентные системы характеризуются тремя независимыми параметрами – температура, давление и концентрация одного из компонентов. При постоянном давлении (в большинстве случаев) правило фаз имеет вид:  $C = K - \Phi + 1$ .

Существует три основных вида двухкомпонентных систем:

1. Компоненты неограниченно растворяются в жидком состоянии, а в твердом состоянии не образуют ни твердых растворов, ни химических соединений.
2. Компоненты, неограниченно растворимые в жидком состоянии, образуют в твердом состоянии химическое соединение.
3. Двухкомпонентные системы с неограниченной растворимостью в жидком состоянии, образующие твердые растворы.

Рассмотрим последний тип систем. В таких системах при кристаллизации образуются твёрдые растворы замещения и внедрения.

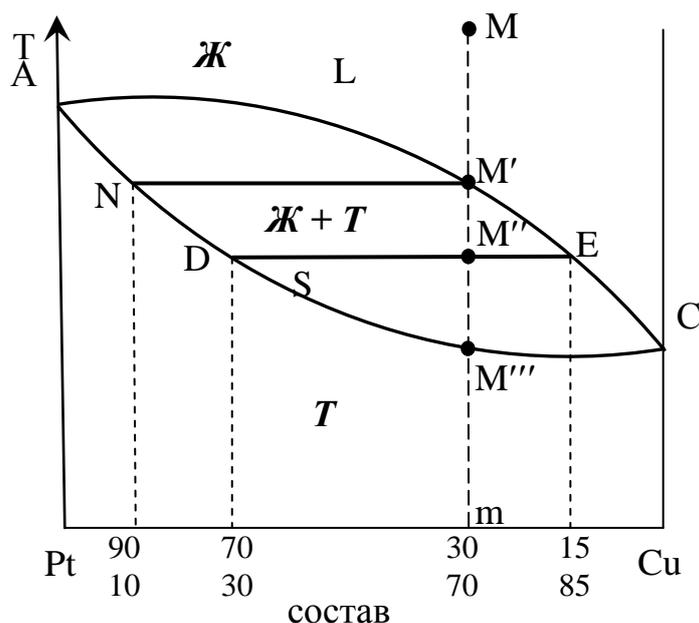
Твёрдые **растворы внедрения** образуют элементы с малым диаметром атомов (H, Be, B, C, N), что позволяет им внедряться в междоузлия кристаллов металла-растворителя.

В результате происходит деформация кристаллов и изменение физико-механических свойств металла (увеличивается твёрдость железа).

В твёрдых **растворах замещения** атомы или ионы одного вещества замещают в узлах кристаллической решётки атомы или ионы другого вещества.

Такие растворы образуют вещества со сходными кристаллами (NaCl – NaBr, Pt – Cu).

Рассмотрим диаграмму состояния системы твёрдого раствора одного состава в равновесии с жидким раствором другого состава, более богатым легкоплавким компонентом, например, Pt – Cu.



Точка А – температура плавления (и кристаллизации) платины ( $1773^{\circ}\text{C}$ ), точка С – температура плавления (и кристаллизации) меди ( $1083^{\circ}\text{C}$ ). Линия АLC – **линия ликвидуса**, выше которой находится область расплава платина-медь, характеризует зависимость температуры кристаллизации от состава расплава (жидкого раствора); Линия ASC – **линия солидуса**, ниже которой находится область твёрдого раствора платина-медь, характеризует зависимость температуры плавления от состава твёрдого раствора.

В этих областях система однофазна и при постоянном давлении бивариантна:

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

Линии солидуса и ликвидуса делят поле диаграммы на три области: выше линии ликвидуса система находится в жидком состоянии, ниже солидуса – в твёрдом. Область между линиями солидуса и ликвидуса реально не существует, она образовалась в результате наложения двух диаграмм – плавления и кристаллизации. Поскольку составы твёрдой и жидкой фаз не одинаковы, то на диаграмме возникла своего рода «щель». Считается, что это двухфазная область твёрдого и жидкого растворов. Эта система моновариантна:

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

Особенность диаграмм состояния заключается в том, что любая точка на диаграмме имеет строгий физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние вещества и численные значения параметров этого состояния. Иными словами, каждое состояние системы изображается на диаграммах некоторой точкой, которая называется **фигуративной**.

Рассмотрим процесс фазового перехода на диаграмме. Пусть имеется смесь компонентов, состав которой изображается точкой  $m$  (30 % платины и 70 % меди). Если нагреть эту смесь до температуры  $mM$ , то она окажется в расплавленном состоянии. Когда в процессе охлаждения расплава фигуративная точка попадёт на кривую ликвидуса, т.е. займёт положение  $M'$ , начинается выпадение первых кристаллов твёрдого раствора, состав которых соответствует точке  $N$  на кривой солидуса.

Температуры плавления и кристаллизации совпадают только у индивидуальных веществ. Температуры плавления твёрдого раствора и кристаллизации жидкого раствора одинакового состава различны. По достижении температуры плавления твёрдого раствора от кристалла легче отрываются атомы более легкоплавкого металла, которым и обогащается расплав; при кристаллизации, наоборот, в первую очередь образуются и растут кристаллы атомов более тугоплавкого компонента. Поэтому твёрдый раствор, соответствующий точке  $N$ , богат платиной и содержит небольшое количество меди.

При охлаждении системы до температуры  $mM''$  она будет состоять из расплава  $D$  и кристаллов твёрдого раствора состава  $E$ .

Состав жидкой фазы находят на кривой ликвидуса, состав твёрдой фазы – на кривой солидуса.

Отрезок  $DE$  носит название коннода.

**Коннодами** на диаграммах состояния называются отрезки прямых, соединяющие точки составов фаз на кривых ликвидуса и солидуса, находящихся в равновесии при данной температуре.

При падении температуры до  $mM'''$  расплав исходного состава  $m$  полностью затвердеет, и при дальнейшем охлаждении системы фигуративная точка перейдёт в поле твёрдой фазы.

Соотношения между молярными количествами сосуществующих в равновесии твердой и жидкой фаз при данной температуре можно определить по «правилу рычага»:

$$\frac{m_{\text{ТВ}}}{m_{\text{ЖИДК}}} = \frac{M''E}{DM''}$$

где  $m_{\text{ТВ}}$  и  $m_{\text{ЖИДК}}$  - количество твердой и жидкой фазы.

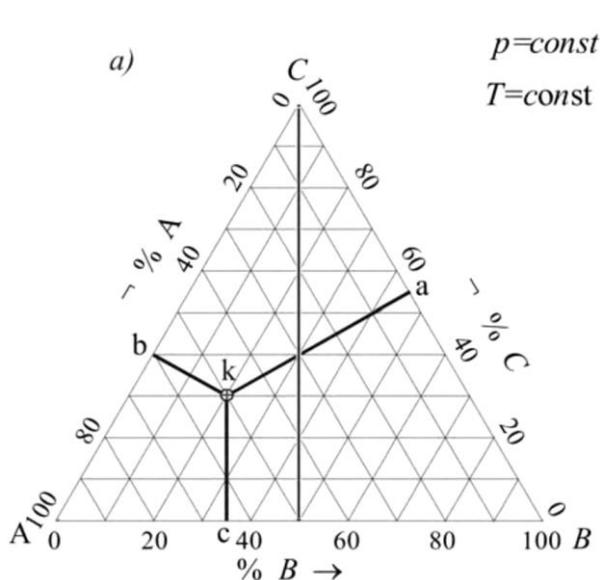
Фазовые диаграммы имеют большое значение в промышленности: в машиностроении, металлургии, галургии. Значение фазовых диаграмм велико для производства лекарственных препаратов. Широко применяется термин «несовместимость», под которым подразумевается процесс, изменяющий первоначальные химические и физические свойства лекарственных препаратов и приводящий к ухудшению их качества. Пользуясь диаграммами состояния, можно предусмотреть и устранить «несовместимость физическую» (отсыревание порошков, расслоение эмульсий) и «несовместимость химическую» (взаимодействие между компонентами с образованием новых соединений).

#### 4. Трёхкомпонентные системы. Экстракция

Для количественного выражения состава трехкомпонентной системы обычно используют *треугольные координаты*. Существует метод определения состава трехкомпонентных систем с помощью треугольных координат: **метод Гиббса**.

За основу принят равносторонний треугольник, вершины которого отвечают 100% чистых компонентов ( $A$ ,  $B$  и  $C$ ), на сторонах откладываются (в мольных, массовых долях или процентах) составы двухкомпонентных систем, а любая точка внутри треугольника отвечает трехкомпонентной системе.

В методе Гиббса за 100% принимается высота треугольника и используется



свойство равностороннего треугольника, согласно которому сумма перпендикуляров, опущенных на стороны треугольника из любой точки внутри него, равна его высоте:  $h=ka+kb+kc=100\%$ .

Чем меньше содержание какого-либо компонента в системе, тем дальше фигуративная точка внутри треугольника отстоит от вершины, соответствующей 100%-ному содержанию этого компонента и тем короче отрезок, соединяющий фигуративную точку с противолежащей стороной.

Если в двухфазную систему, образованную двумя взаимно нерастворимыми (или мало растворимыми) жидкостями  $A$  и  $B$ , ввести третий компонент  $D$ , который растворим в обеих жидкостях, то этот компонент распределится между двумя жидкими фазами.

Количество третьего компонента в обеих фазах подчиняется общей закономерности, называемой **законом распределения Нернста-Шилова**. Согласно этому закону,

распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами определяется индивидуальным коэффициентом распределения, зависящим от температуры и не зависящим от присутствия других веществ.

$$\frac{C_A^D}{C_B^D} = K$$

где  $C_A^D$ ,  $C_B^D$  – концентрации компонента вещества D в жидкости A и B; K – коэффициент распределения.

На распределении вещества между двумя нерастворимыми друг в друге жидкостями основан процесс жидкостной **экстракции** – извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя (**экстрагента**).

**Экстракцией** называют извлечение из многокомпонентного раствора одного или нескольких компонентов с помощью растворителя, обладающего избирательной способностью растворять только подлежащие экстрагированию компоненты.

Фазу, в которую после экстракции переходит экстрагируемый компонент, называют **экстрактом**, фазу, обедненную этим компонентом, – **рафинатом**. (Например, при извлечении иода из воды с помощью сероуглерода сероуглерод является экстрагентом, раствор иода в сероуглероде – экстрактом, водный раствор иода – рафинатом.)

Экстрагирование широко используют в биологии, медицине, фармации, промышленности для выделения и разделения белков, жиров, витаминов, гормонов, антибиотиков, изотопов, и производстве синтетического каучука, капролактама, для очистки сточных вод, в производстве галеновых препаратов, настоек и т. п. Широко применяют пищевые (мясной, ягодные, солодовые), дубильные, красильные, лекарственные и другие экстракты.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Чем отличаются процессы при переходе системы через линию эвтектики, от процессов при переходе системы через линию перитектики?
2. К каким типам твердых растворов будут относиться системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии?
3. Какие экспериментальные данные можно использовать для построения фазовой диаграммы?

## СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

### План:

1. Общая характеристика растворов.
2. Понижение давления пара.
3. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов.
4. Повышение температуры кипения растворов.
5. Осмос и осмотическое давление.

### 1. Общая характеристика растворов.

На предыдущей лекции мы рассмотрели свойства воды, проявляющиеся при фазовых переходах. Такое внимание воде уделяется в первую очередь потому, что она является универсальным растворителем. В практике промышленного производства, в лаборатории или в повседневной жизни мы чаще встречаемся не с чистыми веществами, а с их растворами. Прежде, чем приступить к изучению свойств растворов, необходимо определить понятие раствора.

**Растворами** называются многокомпонентные гомогенные системы, состав которых в известных пределах может непрерывно и произвольно меняться.

В определении подчёркнуты два основных признака любого раствора: гомогенность (обеспечивается равномерным распределением молекул одного вещества среди молекул другого) и переменность состава (относительные количества веществ могут быть любыми и ограничиваются только взаимной растворимостью веществ)

От химических соединений растворы отличаются неподчинением закону постоянства состава и величинами энергии связи между частицами. Химические соединения образуются за счёт мощных валентных связей, а раствор за счёт гораздо более слабого межмолекулярного взаимодействия.

Механизм образования растворов, растворимость и её зависимость от различных факторов рассматривались в курсе общей химии.

Рассмотрим, что происходит с растворителем, когда в нём растворяют твёрдое вещество с исчезающе малым давлением пара. Очевидно, что некоторые из свойств растворителя могут изменяться, причём изменения будут зависеть от числа частиц добавленного твёрдого вещества. Казалось бы, что наблюдаемые изменения должны зависеть от природы растворённого вещества: например, влияние мочевины на растворитель могло бы отличаться от влияния глюкозы. Однако в действительности это не так: некоторые свойства изменяются просто пропорционально концентрации растворённого вещества независимо от его химического строения. Это свидетельствует о том, что растворённое вещество не реагирует с растворителем и его

молекулы не подвергаются диссоциации или ассоциации, т.е. число молекул или частиц растворённого вещества не увеличивается. Такие свойства раствора носят название **коллигативных** или коллективных, поскольку все они обусловлены некоторыми общими причинами. Слово «коллигативный» означает «связанный друг с другом» и используется как общепринятый термин, описывающий подобные явления.

Свойства растворов, обусловленные только количеством частиц растворённого вещества, но не их природой, размерами или молекулярной массой, называются **коллигативными**.

Четыре свойства из группы коллигативных свойств рассматриваются обычно вместе, а именно понижение давления пара, повышение точки кипения, понижение точки замерзания и осмотическое давление. Основным из них является понижение давления пара, а три остальных свойства вытекают из него как прямое следствие.

## 2. Понижение давления пара

Франсуа-Мари Рауль (1830 – 1901) был первым учёным-экспериментатором, сделавшим достаточно точные измерения, которые позволили математически описать влияние растворённого вещества на физические свойства растворителя.

В результате естественного процесса испарения над жидкостью образуется пар, давление которого можно измерить с помощью манометра, предварительно удалив из сосуда воздух.

Эндотермический процесс испарения обратим: одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации. При равенстве скоростей испарения и конденсации устанавливается динамическое равновесие, и насыщенный пар при данной температуре имеет постоянное давление.

*Давление пара, при котором наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации, называется давлением насыщенного пара.*  $P$  (Па, н/м<sup>2</sup>, атм.)

Так, при 20 °С  $P^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 2,32$  кПа,  $P^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5,85$  кПа.

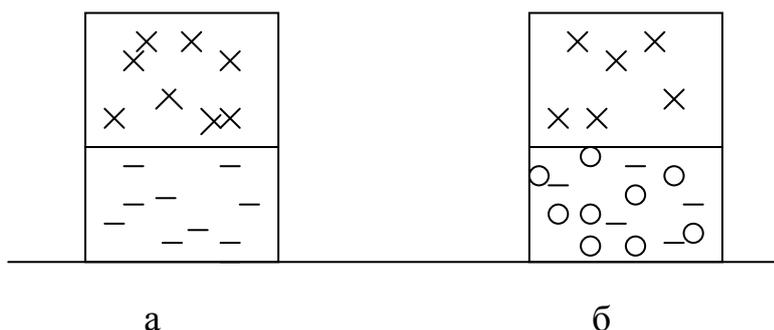
При растворении небольшого количества какого-либо нелетучего вещества, например глюкозы, в данном растворителе равновесие в системе нарушается. В соответствии с принципом Ле Шателье возникает процесс, стремящийся ослабить эффект этого воздействия, приводящий уменьшить концентрацию глюкозы в жидкости. Очевидно, этого нельзя достигнуть испарением глюкозы, так как она практически нелетуча. Остаётся другой, в данном случае единственно возможный путь – вернуть в жидкую фазу часть испарившейся из неё воды. Рост концентрации глюкозы в воде будет несколько уменьшен, но при этом произойдёт снижение давления насыщенного пара над раствором в сравнении с давлением его над чистым

растворителем. Таким образом, можно сформулировать **термодинамическую причину понижения давления пара:**

При растворении нелетучего вещества равновесие нарушается и возникает процесс, стремящийся ослабить эффект воздействия, т.е. конденсация. При этом давление пара падает.

Это же явление можно объяснить с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

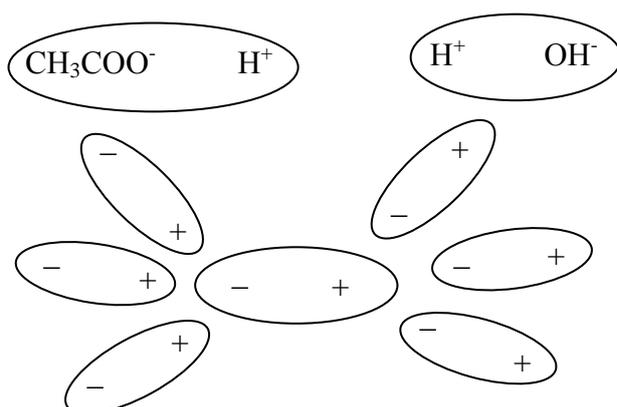
Схема процесса испарения чистого растворителя (а) и растворителя из раствора (б).



Давление насыщенного пара над чистым растворителем выше, чем над раствором нелетучего вещества потому, что в первом случае вся поверхность испарения со стороны жидкой фазы занята только молекулами растворителя, а во втором случае часть этой поверхности занята молекулами растворённого вещества, которые, к тому же, могут удерживать близлежащие молекулы растворителя силами химической связи.

**Причины понижения давления пара с точки зрения молекулярно-кинетической теории:**

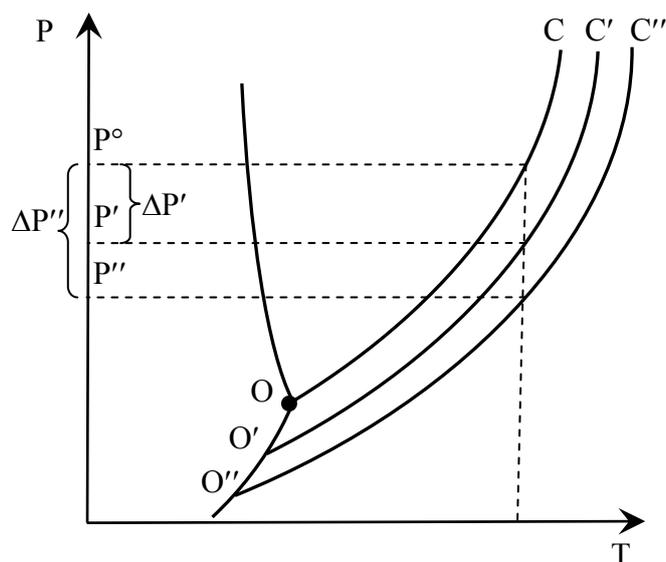
1. Уменьшение относительной концентрации растворителя из-за присутствия молекул растворённого вещества. В единицу времени с единицы поверхности раствора в пар переходит меньшее количество молекул растворителя.
2. За счёт процесса сольватации часть молекул растворителя связана с молекулами растворённого вещества и неспособна к переходу в пар.



Понижение давления насыщенного пара над раствором отчётливо видно на кривых упругости пара.

Дополним диаграмму состояния воды кривыми давления пара над растворами разных концентраций  $C'$  и  $C''$ , причём  $C'' > C'$ .

Видно, что чем выше концентрация растворённого вещества, тем ниже будут располагаться точки пересечения кривых упругости пара с изотермой:



$P^\circ > P$ , где  $P^\circ$  - давление пара над чистым растворителем;

$P$  - давление пара над раствором

$P^\circ - P = \Delta P$  - абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором, которое будет тем больше, чем выше концентрация растворённого вещества.

Количественно явление понижения давления пара описывается **законом Рауля (1886)**:

*При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором нелетучего вещества равно мольной доле растворённого вещества.*

$$\frac{P^\circ - P}{P^\circ} = \frac{n}{n^\circ + n} = N$$

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются идеальными. Чем больше разбавлен раствор, тем он лучше подчиняется закону Рауля и тем он ближе к идеальному. С ростом концентрации раствора увеличивается отклонение его от идеального состояния.

С понижением давления пара над раствором связано понижение температуры его замерзания по сравнению с чистым растворителем.

### 3. Понижение температуры замерзания разбавленных растворов

Все те, кто живёт в достаточно суровом климате, так или иначе знаком с эффектом понижения точки замерзания воды. Лёд, намёрзший на проезжей части дорог и тротуарах, легко плавится, когда его посыпают солью. Этот метод основан на понижении точки замерзания растворов. Обычно для этой цели используют хлорид натрия, который разрушает цемент, портит обувь и губительно действует на растительность.

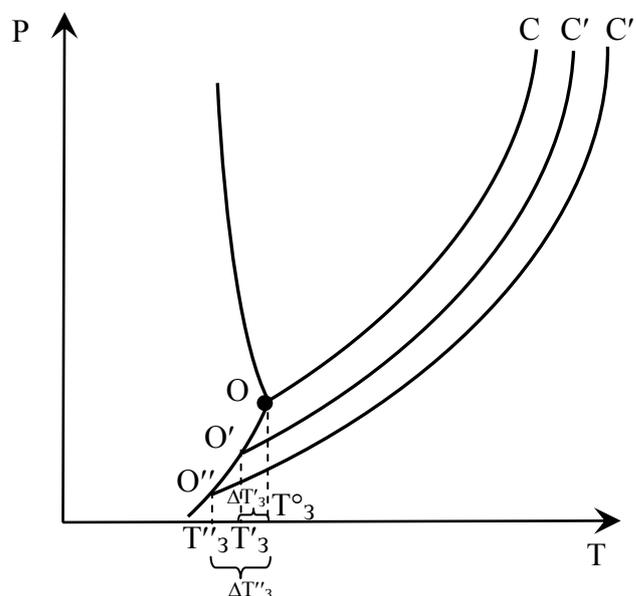
Прежде, чем рассмотреть явление понижения точки замерзания, определим, что называется температурой замерзания раствора:

**Температурой замерзания раствора** считают ту температуру, при которой давление насыщенного пара над раствором и над кристаллами растворителя одинаково.

Рассмотрим систему из воды и глюкозы при низкой температуре. Так как при попадании растворённого вещества в воду равновесие нарушается, давление пара над раствором снижается за счёт процесса конденсации избытка парообразной фазы. Процесс этот протекает с выделением тепла и чтобы восстановить равновесное состояние, необходимо в соответствии с принципом Ле Шателье понизить температуру. Следовательно, температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Это явление ещё в 1775 г. наблюдал **М.В. Ломоносов**.

Графически эффект понижения температуры замерзания отражается на фазовой диаграмме. Кривые давления пара над растворами  $O'C'$  и  $O''C''$  пересекают кривую сублимации льда левее, т.е. при более низких температурах, чем кривая давления пара над чистым растворителем  $OC$ .

Отсюда ясно, что температура замерзания, при которой давления пара над раствором и над выпадающими из него кристаллами будут иметь одинаковое значение, всегда ниже, чем температура замерзания чистого растворителя.



$$T_3 < T_3^0,$$

где  $T_3^0$  – температура замерзания чистого растворителя,

$T_3$  – температура замерзания раствора.

$T_3^0 - T_3 = \Delta T$  - понижение температуры замерзания.

В 1882 г. Рауль опытным путём нашёл, что:

*Понижение температуры замерзания пропорционально понижению давления пара и, следовательно, пропорционально концентрации растворённого вещества в растворе.*

$$\Delta T_3 = K \cdot m,$$

где  $K$  – криоскопическая постоянная (град/моль);

$m$  – моляльная концентрация вещества в растворе (моль/1000 г р-ля).

Для моляльности напишем следующее выражение:

$$m = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G}, \text{ тогда закон Рауля имеет вид:}$$

$$\Delta T = K \cdot \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G}$$

Из этой формулы легко понять физический смысл криоскопической постоянной:

**Криоскопическая постоянная** численно равна тому понижению температуры замерзания раствора, которое наблюдается при растворении 1 моль любого вещества в 1000 г растворителя.

Криоскопическая постоянная характеризует природу растворителя и не зависит от природы растворённого вещества.  $K_{H_2O} = 1,86$ , это значит, что все одномолярные водные растворы замерзают при температуре на  $1,86^\circ$  ниже, чем чистая вода, т.е. при  $-1,86^\circ\text{C}$ .

Термодинамический вывод даёт следующую формулу для вычисления криоскопической постоянной:

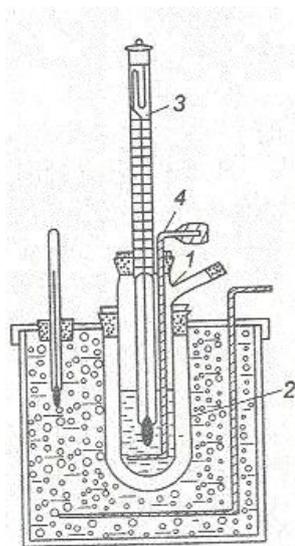
$$K = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 \cdot l},$$

где  $T_3^0$  - температура замерзания растворителя;

$l$  - удельная теплота плавления растворителя.

Закон Рауля лежит в основе экспериментального метода определения молярных масс растворённых веществ путём наблюдения вызываемого ими понижения температуры замерзания.

Метод определения молекулярной массы вещества по понижению температуры замерзания его раствора называется **криоскопией**. (от греч. kryos – холод, мороз; skopeo – наблюдаю).



$$M = K \frac{g \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot G}$$

Метод криоскопии предложен Раулем и широко применяется при определении молекулярных масс растворённых веществ. Для этого готовят разбавленный раствор известной концентрации, наливают его в пробирку, которую помещают в **криоскоп** с охлаждающей смесью.

1 – пробирка; 2 – внешняя пробирка; 3 – термометр Бекмана; 4 – мешалка.

Термометром Бекмана с точностью до  $0,01^\circ\text{C}$  измеряют понижение температуры замерзания по сравнению с чистым растворителем. Для повышения точности измерения  $\Delta T$  применяют растворители с высокими значениями  $K$ , например **камфару**, для которой  $K=40^\circ\text{C}/\text{моль}$ . Криоскопию используют для определения термодинамической активности

растворённого вещества и растворителя, для исследования комплексообразования в растворах, определения констант равновесия реакций, чистоты органических веществ.

Понижение температуры замерзания растворов имеет большое **значение** для живых организмов: клеточный сок, представляющий собой раствор органических веществ, замерзает при температурах много ниже нуля и организмы не погибают при данных условиях. По этой же причине хорошо сохраняются овощи и фрукты при  $-1$  °С. Такие биологические жидкости, как молоко и кровь, являющиеся многокомпонентными растворами, замерзают при температуре ниже  $0$  °С. Температура замерзания нормального коровьего молока находится в пределах  $-0,54\dots-0,58$  °С. Отклонение от этой температуры указывает на разбавление молока водой.

Благодаря тому, что температура замерзания растворов ниже, чем температура замерзания индивидуальных жидкостей, растворы используют в качестве **хладоносителей** – жидкостей, которые охлаждают до низких температур и подают по трубам к месту потребления холода. Для этих целей применяют растворы хлорида натрия, хлорида кальция, этиленгликоля, но они вызывают коррозию труб. Более удобны водные растворы пропиленгликоля, их температура замерзания ниже  $-50$  °С и они не обладают коррозионной активностью.

Свойство растворённых веществ понижать температуру замерзания воды широко используется в практике для приготовления антифризов.

**Антифризы** – жидкости, применяемые для охлаждения двигателей внутреннего сгорания, радиоэлектронной аппаратуры, промышленных теплообменников, и других установок, работающих при температурах ниже  $0$  °С.

#### **4. Повышение температуры кипения растворов**

Следующее свойство растворов, обусловленное понижением давления пара – это повышение температуры кипения растворов по сравнению с чистым растворителем.

**Температурой кипения чистой жидкости или раствора называется та температура, при которой давление насыщенного пара растворителя становится равным атмосферному давлению.**

Взаимосвязь температуры кипения и давления насыщенного пара становится более отчётливой, если вспомнить принцип действия скороварки. Под герметически закрытой крышкой создаётся высокое давление и температура поднимается выше  $100$  °С, что ускоряет приготовление пищи.

На фазовой диаграмме точкам кипения соответствуют точки пересечения кривых упругости пара изобарой  $P=1,013 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup> (1 атм.). Так как давление насыщенного пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем, то, чтобы оно сравнялось с атмосферным давлением, температуру нужно увеличить:  $T_K'' > T_K' > T_K^\circ$ .

Раствор кипит при температуре более высокой, чем чистый растворитель.

$$\Delta T_K = T_K - T_K^\circ,$$

где  $\Delta T_K$  – повышение температуры кипения;  $T_K$  и  $T_K^\circ$  – температура кипения раствора и чистого растворителя соответственно.

С увеличением концентрации раствора температура кипения повышается.

Количественную зависимость вывел Рауль:

*Повышение температуры кипения пропорционально понижению давления насыщенного пара, и следовательно, концентрации раствора.*

$$\Delta T_K = E \cdot m = E \cdot \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G},$$

где  $E$  – **эбуллиоскопическая постоянная** (лат. *ebullio* – вскипать) – это повышение температуры кипения, которое наблюдается при растворении 1 моль любого вещества в 1000 г растворителя.

Выражение для  $E$  включает в себя только характеристики растворителя – она зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворённого вещества.

$$E = \frac{R \cdot (T_K^\circ)^2}{1000 \cdot l},$$

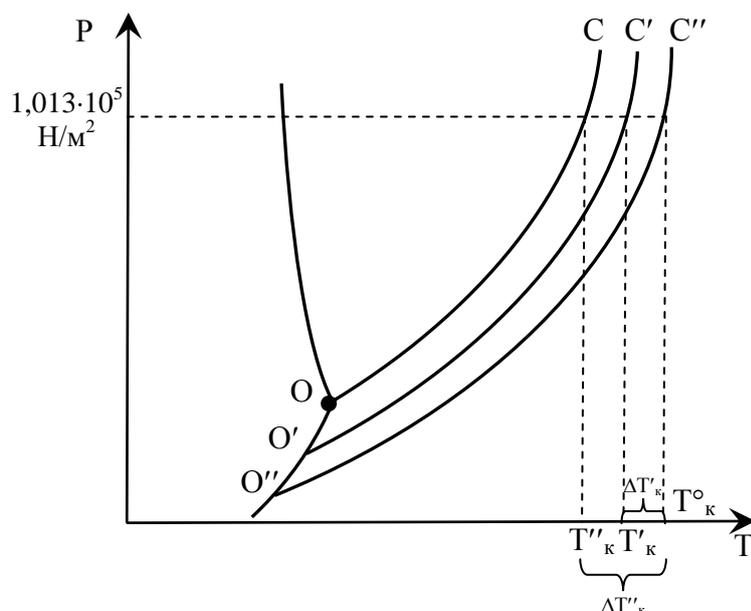
где  $T_K^\circ$  – температура кипения чистого растворителя;

$l$  – удельная теплота его испарения.

$E_{H_2O} = 0,52$  °С/моль, следовательно, все одномолярные растворы кипят при 100, 52 °С.

Интересно отметить, что для данной концентрации растворённого вещества понижение точки замерзания больше, чем повышение точки кипения. Это объясняется тем, что удельная теплота плавления гораздо меньше, чем удельная теплота испарения воды.

Зависимость температуры кипения раствора от концентрации используется в методе определения молекулярной массы растворённого вещества.



Метод определения молекулярной массы вещества по повышению температуры кипения его раствора называется **эбуллиоскопией**.

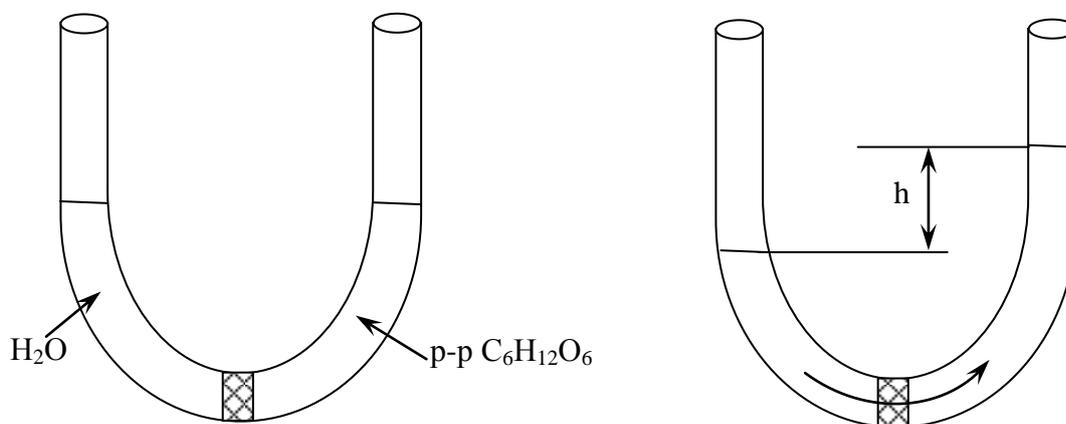
$$M = E \cdot \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_k}$$

Метод криоскопии является более точным, чем эбуллиоскопии.

### 5. Осмос и осмотическое давление

Впервые осмос наблюдал Жан-Антуа Нолле в 1748, однако исследование этого явления было начато спустя столетие.

Представим U-образную трубку, снабжённую внизу полупроницаемой перегородкой (мембраной), через поры которой могут свободно проникать молекулы воды (или какого-либо другого растворителя), но не молекулы растворённого вещества. Полупроницаемой перегородкой может быть, например, оболочка бычьего пузыря, целлофан, пергамент.



Заполним правое колено прибора чистым растворителем (водой), а левое – раствором глюкозы в воде так, чтобы вначале уровни жидкости в обоих коленах были одинаковыми. Очевидно, если бы полупроницаемой перегородки не было, то, в силу существующего в природе стремления всякой системы к максимальной неупорядоченности и возрастанию энтропии, начался бы процесс выравнивания концентрации раствора в обеих частях прибора за счёт диффузии молекул глюкозы в правую часть и встречного движения воды в левую часть.

Однако в данном случае диффузии глюкозы в левую часть прибора препятствует полупроницаемая перегородка, и выравнивание концентраций осуществляется в одностороннем порядке, только за счёт медленного перехода части молекул воды из правой части прибора в левую, где концентрация растворённого вещества выше. В итоге уровень жидкости в правом колене начнёт снижаться, а в левом – возрастать, пока не установится некоторая разность гидростатических столбов и диффузия прекратится. Высота столба жидкости в правой части сосуда увеличивается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие, при котором разность уровней жидкости в левой и правой частях ( $h$ ) отвечает осмотическому давлению.

Самопроизвольный перенос растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую чистый растворитель и раствор или два раствора различной концентрации, называется **осмосом** (от греч. *osmos* – толчок, давление).

Дополнительное давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называется **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление зависит от концентрации и может быть очень большим: 6 % раствор сахара имеет осмотическое давление  $6,06 \cdot 10^4$  Па (0,6 атм); морская вода –  $2,83 \cdot 10^6$  Па (28 атм), а рассолы самоосадочных озёр – более  $2,02 \cdot 10^7$  Па (200 атм).

Осмотическое давление может быть весьма значительным. В дереве, например, под действием осмотического давления растительный сок (вода с растворёнными в ней минеральными веществами) поднимается по ксилеме от корней до самой верхушки. Одни только капиллярные явления не способны создать достаточную подъёмную силу — например, секвойям требуется доставлять раствор на высоту даже до 100 метров. При этом в дереве движение концентрированного раствора, каким является растительный сок, ничем не ограничено.

**В 1877 В. Пфёффер** измерил осмотические давления нескольких растворов, приготовленных путём растворения одного и того же вещества в разных объёмах растворителя. При этом он показал, что:

1. При постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации растворённого вещества;
2. При данной концентрации осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре.

Датский химик Вант-Гофф в 1887 году обобщил эти результаты и предложил эмпирическое уравнение для описания осмотического давления растворов:

$$\Pi = CRT,$$

Где  $\Pi$  – осмотическое давление (атм., Па, н/м<sup>2</sup>);

$C$  – молярная или моляльная концентрация раствора.

Этому уравнению строго подчиняются разбавленные растворы, поэтому оно соблюдается тем точнее, чем ниже концентрация.

Уравнение Вант-Гоффа используется в **осмометрии** для определения молекулярной массы различных электролитов, в том числе и ВМС. В этом случае

используется моляльная концентрация  $m = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot G}$ , после чего можно записать:

$$M = \frac{g \cdot 1000}{\Pi \cdot G} RT$$

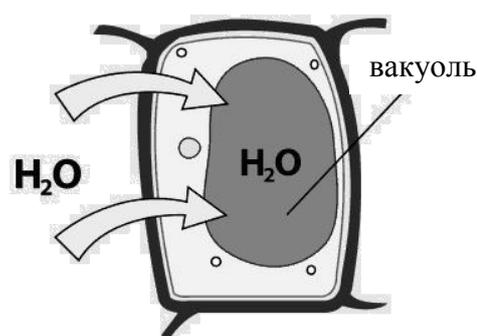
Измерение осмотического давления – более чувствительный метод определения молекулярных масс, чем криоскопия. Белки по большей части менее растворимы, чем гемоглобин. Тем не менее путём измерения осмотического давления белковых растворов удаётся определить молекулярную массу белка.

Осмоз имеет большое **значение** в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Известно, что биологические ткани состоят из клеток, окружённых полупроницаемой мембраной, внутри которых содержится различных веществ в воде.

Каждая растительная клетка покрыта прочной целлюлозной оболочкой, к которой плотно прилегает протоплазма клетки. Поверхностный слой этой протоплазмы обладает свойствами полупроницаемой оболочки и, следовательно, свободно пропускает воду и не пропускает или почти не пропускает многие растворенные в воде вещества. Целлюлозная оболочка свойствами полупроницаемости не обладает и поэтому легко проницаема для всех растворенных веществ.

В тканях растений умеренного пояса осмотическое давление составляет от 0,5 до 2,0 Мпа, а в растениях пустынь — превышает 10 Мпа, вот почему пустынные растения не могут жить в умеренных широтах и наоборот.

Гидростатическое давление, возникающее в растительных клетках в результате осмотического процесса, называют **тургором**. Благодаря тургору ткани живых организмов имеют определенную механическую прочность и упругость. Главная причина, обеспечивающая подъем воды в растениях от корней к листьям - тургор. Благодаря взаимосвязи всех клеток в организме, клетки листьев, теряя воду, вследствие транспирации восполняют потери, осмотически всасывая ее из клеток стебля, стебель, в свою очередь — из клеток корня, а клетки последнего — из почвы. Растение нормально развивается лишь при условии превышения осмотического давления внутриклеточного сока над осмотическим давлением почвенного раствора.



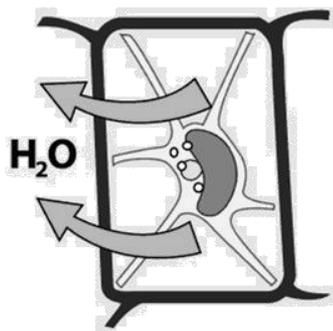
Если клетку, например дрожжевую или растительную, поместить в дистиллированную воду или в раствор меньшей концентрации, чем внутриклеточный, то происходит набухание клетки, а затем разрыв оболочки (осмотический шок или **лизис**).

*Раствор с меньшим осмотическим давлением, чем у внутриклеточной жидкости, называется*

**гипотоническим.**

Явление диффузии воды из внешнего раствора внутрь проявляется при купании в пресной воде, когда ощущается боль и **резь в глазах**: осмос воды направлен внутрь глазного яблока, где концентрация раствора выше, чем в речной воде.

В концентрированных растворах вода диффундирует из клетки во внешний раствор. При этом протоплазма отслаивается от оболочки, клетка сморщивается, а всё растение теряет тургор и свойственное ему нормальное состояние. Это явление называется **плазмолизом**. Объем протоплазмы делается тем меньше, чем большей концентрации был раствор, в который погружена клетка. При соответствующих условиях протоплазма принимает шарообразную форму, уменьшаясь в несколько раз.



При погружении плазмолизированных клеток в воду, протоплазма вновь набухает, растение восстанавливает тургор и первоначальный вид. Происходит так называемый **деплазмолиз**, который можно видеть, помещая начинающие поникать срезанные цветы в воду.

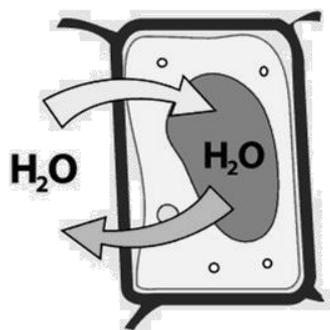
*Растворы с осмотическим давлением, большим, чем у внутриклеточной жидкости, называются **гипертоническими**.*

Действие гипертонических растворов обуславливает такой физиологический процесс, как **жажда**, которую испытывает человек после чрезмерного потребления солёной или сладкой пищи. При воспалительных процессах локальные изменения в осмотическом давлении могут быть более значительными: происходит распад белков, приводящий к увеличению числа частиц в очаге воспаления. Осмотическое давление повышается, происходит отток воды из окружающих тканей – возникает **отёк**.

Плазмолиз имеет большое значение при **консервировании** овощей и плодов в растворах поваренной соли или сахарозы. При солении или квашении овощей поваренная соль служит, во-первых, консервирующим агентом. Растворы соли (5 – 7 %) задерживают развитие большинства микроорганизмов, т.к. вызывают у них плазмолиз. Однако главное назначение поваренной соли заключается в том, что она вызывает плазмолиз растительных клеток, нарушает полупроницаемость клеточных оболочек. В результате происходит выделение клеточного сока, содержащего сахара. Эти сахара служат основой для молочнокислого брожения. Молочная кислота, являясь антисептиком, подавляет деятельность других микроорганизмов и придаёт продукту специфический вкус.

При варке плодов в концентрированном сахарном растворе (приготовление варенья) растительные клетки теряют воду, т.е. идёт плазмолиз. Если скорость удаления воды больше, чем скорость диффузии сахара в плодовую ткань, то плоды после варки сморщиваются и становятся жёсткими. Правильно выбранный режим варки предусматривает равенство скоростей этих процессов. В таком случае плоды сохраняют свой начальный объём и вид. Сахар не только придаёт продукту вкусовые качества и питательность, но является консервирующим веществом, вызывая плазмолиз клеток почти всех микроорганизмов.

*Растворы, характеризующиеся осмотическим давлением, равным внутриклеточному, называются **изотоническими**.*



В медицинской и фармацевтической практике изотоническими называют растворы, имеющие такое же осмотическое давление, как и плазма крови: 0,85 % NaCl и 4,5 – 5 % глюкоза. Такие растворы, часто называемые

физиологическими, часто служат основой для лекарственных препаратов, вводимых в организм инъекцией. Во всех случаях, когда в кровяное русло, мышечную ткань или спинномозговой канал вводят растворы, необходимо заботиться о том, чтобы это не привело к осмотическому конфликту – резкому несоответствию между осмотическим давлением плазмы крови, межклеточной или спинномозговой жидкостей и осмотическим давлением, которым обладает вливаемый раствор.

Все млекопитающие животные организмы и человек отличаются способностью поддерживать осмотическое давление на постоянном уровне. Например, кровь, лимфа и тканевые жидкости имеют  $P$  на уровне 0,78 МПа. Аналогичное давление создает 0,9 мас.% - ный раствор хлорида натрия, вот почему он изотоничен по отношению к крови и используется в качестве физиологического раствора для внутривенного введения при больших кровопотерях. Любые, даже небольшие, отклонения осмотического давления от нормы вызывают чувство дискомфорта и животные стремятся восстановить его. Увеличение осмотического давления в результате поедания большого количества растворимых веществ вызывает чувство жажды и обильное питье. Введение большого количества воды в организм снижает осмотическое давление и вызывает обильное слюно-, пото- и мочевыделение.

Таким образом, концентрация растворённого вещества в растворе оказывает влияние на такие свойства раствора, как понижение давления насыщенного пара над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, а так же осмотическое давление.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ?
2. Что называется раствором?
3. Как объяснить понижение растворимости газа с повышением температуры?
4. От чего зависит осмотическое давление раствора?
5. Чем объяснить, что море не замерзает тогда, когда реки, впадающие в него, уже замерзли?
6. Как можно определить молярную массу растворенного вещества? Какие величины надо знать или найти из опыта?
7. Как изменяется состав жидкой фазы при замерзании раствора?

## РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### План:

1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса. Свойства растворов слабых электролитов.
2. Механизм и причины процесса диссоциации.
3. Теория сильных электролитов.
4. Водородный показатель. Буферные растворы и их свойства.

### 1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса.

*Электролитами называют вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток.*

Первую количественную теорию электролитов выдвинул Сванте Аррениус. Её основные моменты он изложил в своей диссертации в Упсальском университете в 1884 году, когда учёному было всего 25 лет.

До Аррениуса полагали, что электролиты проводят ток в результате диссоциации молекул на ионы под действием электрического поля. Однако Аррениус пришел к выводу, что диссоциация молекул электролитов на ионы происходит уже в процессе растворения. Проанализировав собственный огромный экспериментальный материал и научные публикации многих учёных, Аррениус предположил, что электролиты в растворах существуют в различных формах: неактивной – в виде молекул и активной – в виде ионов.

*Распад молекул электролитов на ионы в растворителях называется электролитической диссоциацией.*

Диссоциации подвергается только определённая часть молекул электролита. Для количественной характеристики полноты диссоциации введено понятие степени диссоциации  $\alpha$ :

*Степенью диссоциации электролита называется доля молекул электролита, распавшихся на ионы. Она равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу его молекул.*

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

где  $n$  — число молекул электролита, распавшихся на ионы,

$N$  — число молекул электролита, введенных в раствор.

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ( $\alpha > 30\%$ ) и слабые ( $\alpha < 3\%$ ). В промежутке  $3\% < \alpha < 30\%$  электролиты считаются средней силы.

Взгляды Аррениуса не были по достоинству оценены в университете, и защита диссертации была оценена по третьему классу. Особенно напряжёнными были споры с профессором Клеве, который отвергал разницу между ионами и молекулами.

— Чистая фантазия. Не могу себе представить, как, например, хлорид калия распадается в воде на ионы. Возможно ли, чтобы калий самостоятельно существовал в растворе? Любой ученик знает, что калий дает бурную реакцию с водой, причем образуется едкое кали и водород. А хлор? Водный раствор его имеет желто-зеленый цвет и сильно ядовит, а раствор хлорида калия бесцветен и совершенно безвреден.

Аррениус продолжил свои исследования, опираясь на исследования Вант-Гоффа, который установил отклонение коллигативных свойств растворов электролитов от законов Рауля.

*Понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление растворов электролитов больше ожидаемого, так как часть молекул распадается на ионы.*

Вант-Гофф ввёл изотонический коэффициент  $i$ , который отражает увеличение общего числа частиц в растворе электролита вследствие диссоциации его молекул.

$$i = \frac{\Delta T_3(\text{опыт})}{\Delta T_3(\text{теор.})} = \frac{\Delta T_K(\text{опыт})}{\Delta T(\text{теор.})} = \frac{P(\text{опыт})}{P(\text{теор.})}$$

Аррениус вывел формулу, которая связывает степень диссоциации электролита с коэффициентом Вант-Гоффа.

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad i = 1 + \alpha(n-1)$$

где  $n$  — число ионов, на которые диссоциирует одна молекула.

Вычисленные по формуле величины  $\alpha$  точно совпадали с данными опытов по электропроводности.

Процесс диссоциации слабых электролитов обратим. Наряду с распадом электролитов на ионы идет обратный процесс рекомбинации — образование из ионов молекул. В растворе устанавливается ионное равновесие, которое характеризуется константой равновесия:



Чем больше константа диссоциации  $K_{\text{д}}$ , тем сильнее диссоциирует электролит. В отличие от степени диссоциации  $K_{\text{д}}$  зависит только от природы вещества и температуры, но не зависит от концентрации раствора. Эта закономерность установлена Оствальдом:

*Константа электролитической диссоциации при постоянной температуре не зависит от концентрации (разбавления) раствора.*

*Степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.*

$$K_{\text{д}} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

При разбавлении по мере уменьшения концентрации степень диссоциации увеличивается, при этом  $K_{\text{д}}$  остаётся постоянной.

Теория электролитической диссоциации имела исключительное значение для развития теории слабых электролитов. На её основе к началу XX века были объяснены многочисленные свойства растворов и изучена  $\alpha$  электролитов в водных растворах.

Однако теория Аррениуса не учитывала химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Поэтому количественно эта теория не могла объяснить различную степень диссоциации одного и того же электролита в разных растворителях. Кроме того, теория не применима к сильным электролитам.

## **2. Механизм и причины процесса диссоциации.**

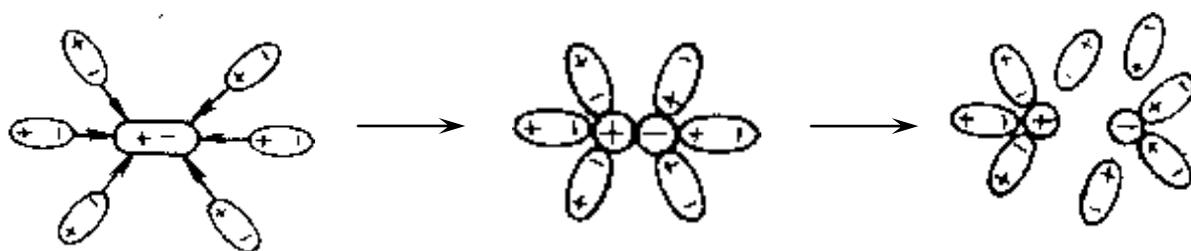
Теория электролитической диссоциации была развита в работах Н.А. Измайлова, И.А. Каблукова и В.А. Кистяковского. Они отмечали, что электролитическая диссоциация вызывается не только ослаблением притяжения ионов в растворителе, но и сольватацией — взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Именно сольватация является главной причиной диссоциации частиц растворенного вещества.

Причинами электролитической диссоциации является взаимодействие полярных молекул растворителя с молекулами растворённого вещества и ослабление взаимного притяжения ионов в растворителе.

При растворении электролитов в воде диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионам растворяемого вещества. Таким образом, первой стадией диссоциации всегда является гидратация (сольватация). В веществах с полярными молекулами, например в хлороводороде  $\text{HCl}$ , под действием молекул растворителя происходит сильное смещение связывающих электронов и связь  $\text{H}-\text{Cl}$  становится ионной. Эту вторую стадию диссоциации называют поляризацией молекулы растворяемого вещества. Третьей стадией является собственно диссоциация, т. е. разрушение поляризованной «молекулы» и образование гидратированных ионов.

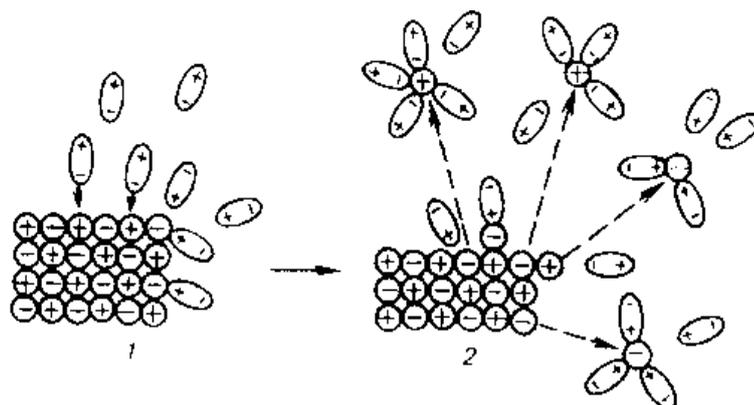
Стадии диссоциации:

1. Сольватация молекул растворённого вещества молекулами растворителя.
2. Поляризация молекул растворённого вещества.
3. Разрушение молекулы с образованием сольватированных ионов.



На первой стадии растворения ионных кристаллов, например  $\text{NaCl}$ , ионы, расположенные на поверхности кристалла, притягивают к себе полярные молекулы растворителя. На второй стадии происходит диссоциация и в раствор переходят сольватированные (гидратированные) ионы. После первого слоя ионов в раствор переходят ионы следующего слоя. Так постепенно кристалл растворяется.

*Вещества, имеющие в твёрдом состоянии природное ионное строение, называют ионофорами.*



Роль растворителя заключается не только в создании условий для поляризации и разделения ионов противоположного знака, но и в замедлении их рекомбинации (соединения в молекулы). Перешедшие в раствор ионы сольватированы (гидратированы), т.е. в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а относительно устойчивые соединения ионов с молекулами растворителя — сольваты (гидраты).

Сольватация ионов в растворе определяется силами физической и химической природы, из которых основную роль играют взаимодействия электростатического типа и донорно-акцепторные взаимодействия между ионом и молекулами растворителя. Число молекул растворителя в сольватной оболочке ионов зависит от природы ионов, температуры и концентрации раствора.

Сольватные оболочки ослабляют электростатическое взаимодействие ионов согласно закону Кулона тем сильнее, чем больше диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  растворителя.

*Сила электростатического притяжения между катионами и анионами в молекуле или кристалле электролита обратно пропорциональна диэлектрической постоянной растворителя.*

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2 \epsilon}$$

где  $e_1$  и  $e_2$  – величины зарядов ионов (в единицах заряда электрона),

$r$  – равновесное расстояние между ионами,

$\epsilon$  – диэлектрическая постоянная вещества или растворителя.

В соответствии с этим законом, чем больше значение диэлектрической постоянной растворителя, тем больше в данной среде ослабляется электростатическое взаимодействие между ионами.

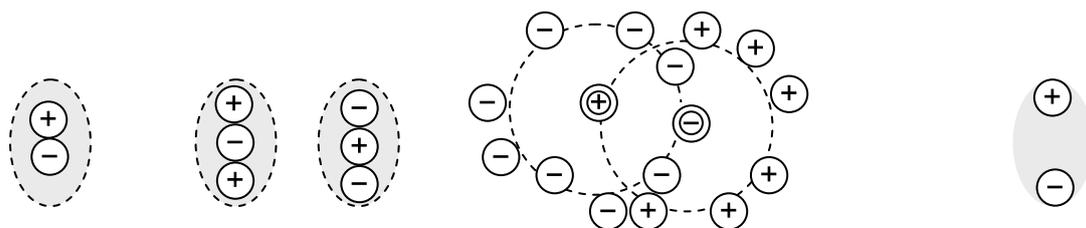
*Величина диссоциирующей силы растворителя прямо пропорциональна его диэлектрической постоянной* (правило Каблукова – Томпсона).

Поэтому в растворителях с большой диэлектрической постоянной ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ) электролиты легко разлагаются на ионы. По величине диэлектрической постоянной различают растворители с низкой ( $\epsilon < 12$ ), средней ( $\epsilon = 12 \div 40$ ) и высокой ( $\epsilon > 40$ ) диэлектрической проницаемостью. Электролитическая диссоциация поэтому легко протекает не только в воде ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$ ), но и в  $\text{HCN}$  ( $\epsilon_{\text{HCN}} = 95$ ), этаноле ( $\epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 27$ ), муравьиной кислоте ( $\epsilon_{\text{HCOOH}} = 58$ ) и других растворителях.

### 3. Теория сильных электролитов.

Теорию сильных электролитов разработали немецкие физико-химики Дебай и Хюккель в 1923 году.

В водных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциированы полностью и в растворе содержится значительно большее количество ионов, чем в растворах слабых электролитов. Это приводит к сильному межйонному взаимодействию.



ионная пара      триплеты      ионные атмосферы      активные одиночные ионы

В результате электростатического взаимодействия около каждого иона находятся преимущественно ионы противоположного знака: образуются ионные пары, триплеты и ионные атмосферы. Как следствие, возникает уменьшение числа ионов, участвующих в химических процессах.

**Ионная атмосфера** – это скопление около центрального иона ионов противоположного знака, обусловленное электростатическими силами притяжения.

В результате межионных взаимодействий снижается эффективность ионов в переносе электрического заряда (т.к. ионная атмосфера тормозит движение центрального иона), в понижении температуры замерзания, в повышении температуры кипения. Именно поэтому определяемая по этим свойствам степень электролитической диссоциации сильных электролитов является кажущейся  $\alpha_{\text{КАЖ}}$ .

*Степень диссоциации сильного электролита, обусловленная межионными взаимодействиями и определённая физико-химическими методами называется **кажущейся степенью электролитической диссоциации**.*

Чем концентрированнее раствор, тем интенсивнее межионные взаимодействия и тем больше отличается кажущаяся степень диссоциации от истинной. Во всех процессах в растворах электролитов участвуют лишь активные ионы, т.е. ионы, не принимающие участие в данный момент в межионных взаимодействиях.

Для оценки концентрации активных ионов в растворах сильных электролитов Льюис ввёл величину, называемую активностью  $a$ :

***Активная концентрация ионов в растворе** – это та эффективная концентрация, согласно которой ионы участвуют в различных процессах.*

Активность связана с истинной концентрацией растворённого вещества соотношением

$$a_x = f_x \times c_x$$

где  $a_x$  – активность иона  $x$ ,

$c_x$  – его концентрация,

$f_x$  – коэффициент активности, определяющий силу межионного взаимодействия.

Если  $f \rightarrow 1$  (в разбавленном растворе), то это означает, что движения ионов не стеснены действием электростатических сил и  $a \approx c$ ; если  $f < 1$ , то на движение ионов в данном растворе электролита оказывают влияние межионные взаимодействия и  $a < c$ .

*Величина коэффициента активности  $f$  не зависит от природы вещества, а зависит от числа ионов, на которые распадается молекула электролита и от их валентности.*

Если пользоваться значениями активности вместо концентрации, то закон действующих масс можно применять и к сильным электролитам. Дальнейшее совершенствование теории сильных электролитов идёт по пути более детального учёта различных факторов, влияющих на взаимодействие ионов в растворе.

#### 4. Водородный показатель. Буферные растворы и их свойства.

Вода – часто применяемый растворитель – является слабым электролитом. Она диссоциирует на протоны и гидроксид-ионы:



Константа равновесия процесса диссоциации выражается уравнением

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 3,24 \cdot 10^{-18}$$

Это выражение позволяет найти концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе

В нейтральной среде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$  моль/л

Произведение концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  есть величина постоянная и носит название ионного произведения воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14} \text{ (моль/л)}^2$$

Благодаря этому выражению можно определить кислотность любых водных

растворов: 
$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \quad \text{и} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

При повышении  $[\text{H}^+]$  во столько же раз уменьшится  $[\text{OH}^-]$ , среда станет кислой, и наоборот, повышение  $[\text{OH}^-]$  вызывает такое же понижение  $[\text{H}^+]$ , среда станет щелочной.

Для целей краткого выражения  $[\text{H}^+]$  датский физико-химик Сёренсен ввёл понятие «водородный показатель»:

**Водородный показатель** – это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода.  $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

В нейтральном растворе  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  моль/л  $\Rightarrow \text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$

Логарифм – это показатель степени, в которую нужно возвести основание (10), чтобы получить данное число.

Аналогично выводится понятие  $\text{pOH}$ :  $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$

Так как произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная, то сумма показателей  $\text{pH}$  и  $\text{pOH}$  также постоянна:

$$[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}; \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH}$$

На основании этого разработана шкала кислотности для водных растворов от 1 до 14:

$$\leftarrow \text{pH} < 7 \quad \text{pH} > 7 \rightarrow$$

$$1 \dots \dots \dots 7 \dots \dots \dots 14$$

кислая    нейтр.    щелочная

pH – удобная мера кислотности. Она широко используется во всех отраслях биологии, химии, медицины и сельского хозяйства.

Величина pH – важнейшая характеристика биологических процессов, которые протекают только при определённом значении кислотности. Для каждого растения наиболее оптимальной является определённая реакция среды:

картофель –      pH = 5

рожь –            pH = 5 – 6

пшеница –        pH = 6 – 7

Величина pH почвы оказывает большое влияние на бактериальные процессы (усвоение азота клубеньками бобовых). Эффективность применения удобрений также в значительной степени зависит от pH: нитратный азот  $\text{NO}_3^-$  лучше усваивается растениями при pH = 5 (в слабокислой среде), а аммиачный  $\text{NH}_4^+$  – в нейтральной (pH = 7). Велико значение кислотности в понимании засухоустойчивости и морозостойкости растений.

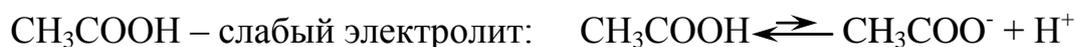
Постоянство pH – важнейшая проблема всех живых систем. Поддерживать кислотность на определённом уровне помогают буферные растворы.

**Буферными** называются растворы, способные поддерживать постоянный уровень pH при добавлении к ним небольших количеств кислот и щелочей.

Буферные растворы обычно состоят из слабой кислоты и её соли.

**Ацетатный буфер** –  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COONa}$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  – сильный электролит:  $\text{CH}_3\text{COONa} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$



(т.к.  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  в растворе велика, ЭД  $\text{CH}_3\text{COOH}$  тормозится).

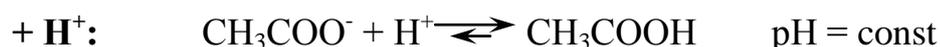
pH буфера = 4,76.

*Величина pH буферной смеси зависит от соотношения количеств соли и кислоты, но не зависит от их концентраций.*

$$[\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]} \quad \text{или} \quad [\text{H}^+] = K_d \frac{[\text{соль}]}{[\text{основание}]}$$

При разбавлении смеси изменяются концентрации слабой кислоты и её соли, а их соотношение остаётся неизменным.

При добавлении к смеси небольшого количества кислоты протоны связываются с ацетат-ионами с образованием малодиссоциирующей кислоты и pH не изменяется:



В результате этой реакции сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты и концентрация ионов водорода в буферном растворе увеличивается очень незначительно.

При добавлении щёлочи гидроксид-ионы связываются с протонами с образованием воды. При этом уменьшается концентрация протонов в растворе, и равновесие смещается в сторону диссоциации уксусной кислоты. Кислотность смеси остаётся неизменной.



Следовательно, ацетатный буфер будет поддерживать величину pH неизменной как при добавлении к нему кислоты, так и при добавлении щёлочи.

По аналогичной схеме работают и другие буферные системы:



Буферным действием обладают и смеси слабого основания и его соли:



Буферным действием обладают практически все физиологические жидкости и это имеет чрезвычайно большое биологическое значение. Для человека очень важно буферное действие крови; изменение рН крови на несколько десятых приводит к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма. Водородный показатель крови колеблется в пределах  $pH_{\text{крови}} = 7,3 - 7,4$ . В процессах обмена веществ в кровь может попасть большое количество органических кислот, однако рН крови остается всегда постоянным (накопление молочной кислоты вызывает судороги ног). Буферное действие оказывают гемоглобин, белки, карбонатный буфер.

Почвы и почвенные растворы также обладают определенной буферностью и это очень важно для развития растений и почвенных микроорганизмов.

Попадающие в почву вещества могут вызывать подкисление почвенного раствора (содержащийся в суперфосфате дигидрофосфат кальция  $Ca(H_2PO_4)_2$ ), или наоборот, подщелачивание (поташ  $K_2CO_3$ ). Изменению рН почвенного раствора противодействуют имеющиеся в почвах слабые кислоты (угольная), соли слабых кислот и почвенные коллоиды. Буферность почв играет важную роль в развитии растений и почвенных микроорганизмов.

Буферностью обладает клеточный сок растений, что предохраняет его от резких колебаний рН при попадании кислоты или щёлочи.

Буферные растворы широко применяют при различных лабораторных исследованиях, особенно при изучении ферментов, активность действия которых сохраняется всегда в очень узком интервале значений рН.

Однако способность буферных растворов сохранять постоянное значение рН при добавлении к ним сильной кислоты или щелочи является ограниченной. Существует, естественно, предел буферного действия.

Для количественной характеристики буферного действия Слайк (1922 г.) ввёл понятие «буферная ёмкость».

**Буферная ёмкость** – это количество кислоты или основания, которое необходимо ввести в раствор буферной смеси, чтобы изменить величину рН на единицу.

$$\beta = \frac{\Delta b}{\Delta pH} = - \frac{\Delta a}{\Delta pH}$$

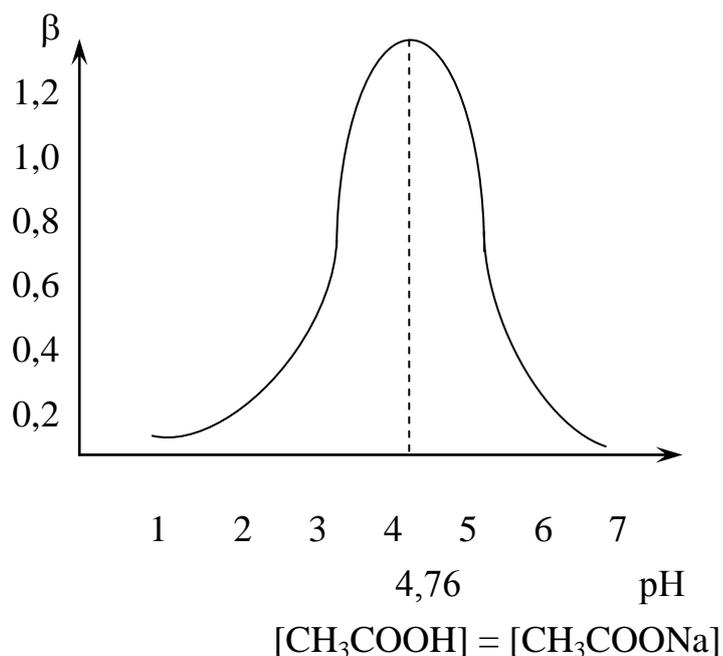
[b] – концентрация приливаемой щёлочи,

[a] – концентрация приливаемой кислоты.

Знак « - », т.к. при добавлении кислоты рН уменьшается, а  $\beta$  - величина положительная.

Буферная ёмкость, как и рН буферной смеси, зависит от соотношения её компонентов.

Максимальной буферной ёмкостью обладают растворы, в которых концентрации слабой кислоты и её соли равны.



Интервал рН, в котором данная буферная система может поддерживать постоянное значение рН, называется **областью буферирования**.

Для буфера  $\text{CH}_3\text{COOH} : \text{CH}_3\text{COONa}$  область буферирования лежит в пределах рН 3,8 – 5,8.

Свойства буферных систем:

1. Способность поддерживать уровень рН при добавлении умеренных количеств кислоты и основания.
2. Малая чувствительность к разбавлению.
3. Буферная ёмкость раствора тем выше, чем выше концентрации входящих в его состав компонентов.

### Вопросы для самоконтроля

1. Зависит ли константа диссоциации от концентрации электролита?
2. Какие положения лежат в основе теории сильных электролитов?
3. Как влияет на свойства раствора сильного электролита взаимодействие между ионами в растворе?
4. Как изменяется коэффициент активности с увеличением концентрации раствора электролита?
5. Что такое водородный показатель?

## ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

### План:

1. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз
2. Двойной электрический слой и его строение
3. Термодинамика гальванического элемента
4. Гальванический элемент
5. Правила записи ЭДС и электродных потенциалов электрохимических систем
6. Биоэлектрические потенциалы

*Электрохимия* изучает химические реакции, протекающие под влиянием электрического тока, и процессы генерирования электрической энергии, происходящие в результате протекания химических реакций. Оба типа этих процессов сопровождаются взаимопревращениями электрической и химической энергии.

Возникновение электрохимии связано с именем **итальянского врача Луиджи Гальвани**, который в 1790 году, изучая препарированную лягушку, случайно соорудил устройство, состоящее из мышц лягушки и двух разнородных металлов. Это устройство получило в дальнейшем название «гальванический элемент».

Открытие Гальвани – целая цепь случайностей: (заболевшей жене Гальвани прописали целительный бульон из лягушачьих лапок, Гальвани сам готовил этот бульон, чистил только что пойманную лягушку и случайно прикоснулся скальпелем к ее обнаженному нерву. Мышцы конечности вдруг сократились как будто от сильной судороги. Гальвани не останавливается на этом и соединяет скальпель с электрической машиной: сокращения мышц многократно увеличиваются. Впечатление такое, что лягушка ожила!)

Гальвани ведет свои опыты с электричеством также методично и последовательно, как до сих пор – чисто анатомические исследования. Он решает заменить «электрическую» машину более мощным источником электричества – молнией. Отрезанные лапки, насажденные на медные проволочки, исправно задергались, правда, не сильнее, чем в лаборатории, и совсем не в такт с разрядами молнии. Все же эксперимент удовлетворил Гальвани.

Гальвани решил попробовать, как действует на мышцу атмосферное электричество, когда нет грозы. Он всадил в спинной мозг препарированной лягушки медный крючок и повесил её на железную решетку своего балкона. Ничего не случилось. Устав от ожидания, Гальвани стал давить на крючок, прижимая лягушку к решетке. К немалому изумлению, так как дело было при ясном небе, он заметил, что

лягушка начинала дергаться. Тогда он решил, что атмосферное электричество скопилось в лягушке, а потом вышло из неё при соприкосновении с металлом. Анатом и физиолог, Гальвани не стал исследовать роль разнородных металлов в обнаруженном явлении и решил, что лягушачьи лапки сами являются не чем иным, как источником особого вида электричества

Эксперименты Гальвани повторяли буквально во всех странах. Лягушки погибали тысячами во славу новой науки. Со временем от лягушачьих лапок экспериментаторы переключились к конечностям кроликов и овец, испытывали действие электричества на ампутированной человеческой ноге. Английский врач из Глазго на публичной лекции приложил электроды от батареи лейденских банок к нервам и мышцам трупа повешенного и воспроизвел у него дыхательное движение грудной клетки. А когда мертвец под действием электрического разряда открыл глаза и лицо его стало вздрагивать, многие из присутствующих лишились сознания от ужаса.

В самый разгар триумфа гальванизма появилась в итальянском «Физико-медицинском журнале» статья профессора физики Павийского университета Алессандро Вольты. Тот утверждал, что для объяснения опытов Гальвани не нужно предполагать существование какого-то особого «животного электричества». Дело совсем не в бедной лягушке и не в ее отрезанной ноге. Просто Гальвани, сам того не подозревая, привел во взаимодействие два различных металла. Они и породили электрическую силу. А лягушка послужила только проводником.

В 1800 г. итальянский ученый А.Вольта (Алессандро Джузеппе Антонио Анастасио Джероламо Умберто Вольта) создал первый химический источник тока – батарею гальванических элементов из медных и цинковых дисков, разделенных суконными прокладками, смоченными кислотой. Такая батарея получила название «вольтов столб». Благодаря изобретению А. Вольта химики получили удобный источник электрической энергии. В 1801 г. выдающийся русский физик В. В. Петров создал батарею большой мощности, с помощью которой впервые выделил ряд металлов (свинец, олово, ртуть). В этом же году английские ученые Никольсон и Карлайл, пропуская через воду электрический ток, разлагали ее на водород и кислород. Через несколько лет английский ученый Г. Дэви предложил прикреплять железный лист к медной обшивке деревянных кораблей с целью защиты от коррозии.

Большую роль в развитии электрохимии сыграли открытие М. Фарадеем количественных законов электрохимии, создание Св. Аррениусом теории электролитической диссоциации, В. Нернстом — теории гальванических элементов.

Значительный вклад в развитие электрохимии принадлежит русскому ученому Б. С. Яко́би, который создал электрохимический метод изготовления точных металлических копий рельефных предметов, получивший название «гальванопластика».

Таким образом, около двух веков назад появились эксперименты, послужившие основой для возникновения новой науки – электрохимии.

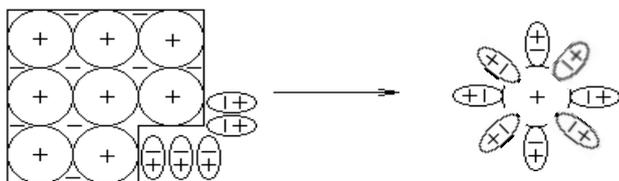
Современная электрохимия развивается в нескольких направлениях. Это изучение процессов, связанных с превращением энергии, выделяемой при самопроизвольных химических процессах, в электрическую энергию. Такие превращения происходят в электрохимических системах, называемых **гальваническими элементами**. На основе этих исследований созданы разнообразные химические источники тока от миниатюрных батареек, регулирующих сердцебиение людей, до водородных топливных элементов, обеспечивающих электроэнергией космические корабли.

Другое направление электрохимии связано с процессами **электролиза** - это химические превращения веществ под действием электрического тока. Электролиз лежит в основе выделения и очистки металлов, получения разнообразных хим. веществ, нанесения металлов на поверхность металлических и неметаллических изделий и других важных процессов.

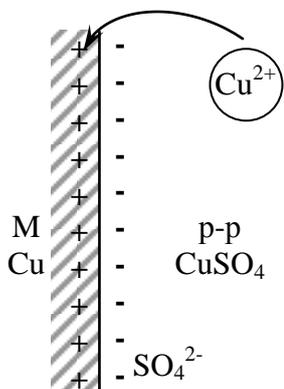
Третье направление связано с изучением **коррозионных процессов** и разработкой эффективных методов защиты металлов от коррозии.

### 1. Возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз

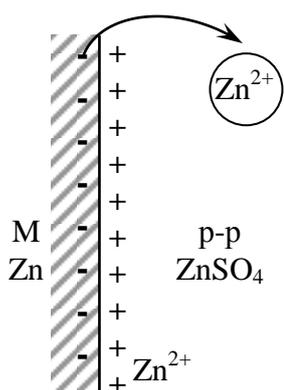
При погружении металлической пластинки (электрода) в раствор электролита между пластинкой и раствором возникает скачок потенциала. Рассмотрим причину его возникновения на примере системы, представляющей собой металлическую пластинку, погруженную в раствор, содержащий ионы этого металла.



В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы. В результате их взаимодействия с полярными молекулами растворителя они отрываются от кристалла и переходят в раствор. Параллельно происходит противоположный процесс перехода ионов из раствора в металл под влиянием поля кристаллической решетки. Итоговое направление перехода ионов зависит от активности металла, которая выражается электрохимическим потенциалом  $\bar{\mu}$ .



При погружении медной пластинки в концентрированный раствор сульфата меди, химический потенциал ионов меди в растворе больше химического потенциала этих ионов в металле ( $\bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{p-p}} > \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{M}}$ ). Поскольку каждая система стремится к состоянию равновесия, часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора перейдет на поверхность меди, создав на ней избыточный положительный заряд. Этот заряд будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди из раствора на металл, со стороны раствора к металлу вследствие электростатического взаимодействия притягиваются сульфат-ионы. Процесс завершается образованием двойного электрического слоя вблизи поверхности металла и идет до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие. На границе соприкосновения металла и жидкости возникает разность потенциалов, или скачок потенциала.



При погружении пластинки из более активного металла – цинка в разбавленный раствор сульфата цинка ( $\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{p-p}} < \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{M}}$ ) будет наблюдаться обратный процесс – переход ионов цинка из электрически нейтральной кристаллической решетки металла в раствор и металл окажется заряженным отрицательно за счет избытка электронов. Этот заряд препятствует дальнейшему переходу ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в раствор, в результате устанавливается электрохимическое равновесие и образуется двойной электрический слой иного строения.

Разность потенциалов, возникающую между металлом и окружающей его водной средой при наступлении равновесия, называют **равновесным электродным потенциалом**.

*Скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух растворов с одним и тем же или разными электролитами, но одинаковыми растворителями, называется диффузионным скачком потенциала.*

Он возникает вследствие неодинаковой подвижности катионов и анионов и градиента их концентраций. Ионы с большей подвижностью диффундируют в сторону второго электролита быстрее и образуют в растворе фронт одноименно заряженных ионов. Ионы с меньшей подвижностью удерживаются у этого фронта, образуя второй

слой. В результате возникает двойной электрический слой со скачком потенциала. Уравнения для вычислений диффузионного потенциала были выведены М. Планком (1890) и П. Гендерсоном (1907) для частного случая, когда соприкасаются два раствора одного и того же электролита, отличающихся концентрациями

$$\varphi = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\lambda_A - \lambda_K}{\lambda_A + \lambda_K} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2}$$

где  $a_1, a_2$  – активности первого и второго раствора. Величина  $\varphi$  больше зависит от разности подвижности ионов  $\lambda_A - \lambda_K$ , чем от отношения активностей.

Диффузионный потенциал обычно не превышает 40 мВ. При точных измерениях ЭДС его устраняют, помещая между двумя растворами электролитический ключ – U-образную трубку, заполненную раствором хлорида калия в агаре.  $\lambda_{K^+} \approx \lambda_{Cl^-}$ , ионы обеспечивают перенос электричества на поверхности контакта раствор-раствор и диффузионный потенциал значительно снижается.

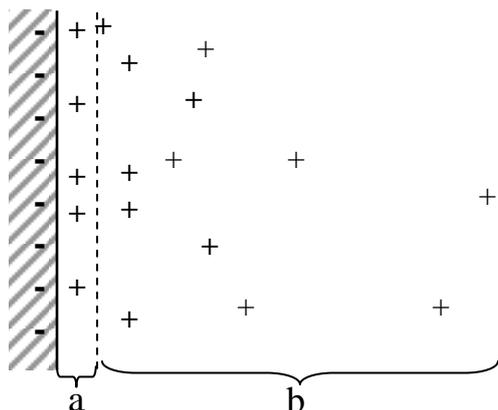
*Жидкостный скачок потенциала – это скачок, возникающий на границе соприкосновения несмешивающихся жидкостей, в которых растворены электролиты.*

*Контактный скачок потенциала возникает на границе двух металлов вследствие неравенства их работы выхода электрона.*

Часть электронов зоны проводимости от металла с меньшей работой выхода электрона перейдет к металлу с большей работой выхода. При этом первый металл зарядится положительно, а второй отрицательно. Величина внутреннего контактного потенциала находится в пределах 1 В.

## 2. Двойной электрический слой и его строение

Первая модель двойного электрического слоя на границе металл-электролит была предложена Гельмгольцем (1879). По его представлениям двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, одна обкладка которого находится в твердой фазе, другая – в растворе. Толщина конденсатора имеет порядок молекулярного радиуса.



С развитием теории электролитической диссоциации и введением понятия об ионах появилась теория, разработанная в работах Гуи (1910), согласно которой двойной электрический слой имеет диффузное строение. Под воздействием двух взаимно противоположных сил (электростатического притяжения и теплового

движения частиц жидкости) противоионы образуют около твердой поверхности адсорбента диффузную ионную атмосферу. Концентрация противоионов, наибольшая около заряженной поверхности твердой фазы, убывает по мере увеличения расстояния от границы раздела фаз по направлению внутрь раствора.

Дальнейшие исследования показали, что тепловое движение и взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов размывает ионную обкладку двойного электрического слоя. Реально часть сольватированных ионов образует плотную часть – слой Гельмгольца (а), другие ионы образуют диффузную часть слоя – слой Гуи (b).

Процесс перехода ионов металла в жидкость является обратимым. Устанавливается подвижное равновесие, схематически можно выразить:



Для упрощения, записывают без гидратационной воды:



Равновесный потенциал металла в растворе соли того же металла записывают так:  $\varphi \text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ ,  $\varphi \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  и т.д. (в числителе - окисленная форма, в знаменателе - восстановленная). Потенциалу приписывается тот знак, который возникает на металле в двойном электрическом слое.

Электродный потенциал зависит от природы металла, от концентрации ионов металла в растворе и от температуры.

Зависимость величины электродного потенциала от указанных факторов выражается *уравнением Нернста*.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Me}^{n+})$$

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$  - электродный потенциал металла в растворе;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$  - стандартный потенциал системы;

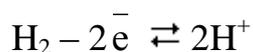
R - универсальная газовая постоянная; T - температура 298 К;

F - число Фарадея, 96500 Кл; n - число электронов, участвующих в электродном процессе; a - активность ионов металла в растворе.

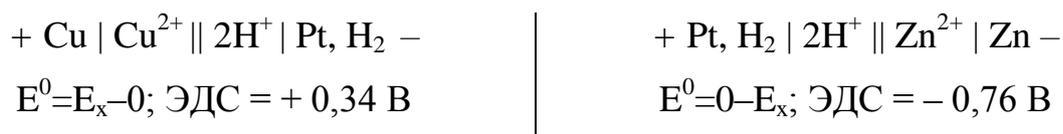
Из уравнения следует: *стандартный электродный потенциал  $\varphi^0$  - это потенциал электрода при стандартных условиях:  $a = 1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $T = 298$  К.*

Отсюда следует, что **стандартный электродный потенциал** - это потенциал электрода при стандартных условиях.

Измерить абсолютное значение электродного потенциала невозможно – с помощью прибора можно измерить только разность потенциалов между электродами. В качестве эталона берут стандартный водородный электрод. Он состоит из сосуда, в который помещают платиновую пластинку, покрытую платиновой чернью в раствор серной кислоты. Платиновая чернь адсорбирует в большом количестве водород, который пропускают на пластину под стандартным давлением. Между адсорбированным водородом и ионами водорода устанавливается равновесие:



Условно стандартный потенциал водородного электрода принят равным нулю. По отношению к стандартному водородному электроду выражают потенциалы всех других электродов.



Если измерить стандартные электродные потенциалы различных металлов по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода и расположить их в порядке увеличения, получим **ряд напряжений**:

|           |       |       |       |       |       |       |       |      |      |     |     |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-----|-----|
| Mg        | Al    | Zn    | Fe    | Ni    | Sn    | Pb    | H     | Cu   | Ag   | Pt  | Pt  |
| -<br>2,92 | -2,38 | -1,66 | -0,76 | -0,44 | -0,23 | -0,14 | -0,13 | 0,00 | 0,34 | 0,8 | 1,2 |

Величина  $\varphi^0$  характеризует химическую активность металла: *чем активнее металл, тем отрицательнее его стандартный потенциал*. В ряду слева направо происходит уменьшение химической активности металлов. Положение металлов в ряду напряжений позволяет предсказать возможность самопроизвольного протекания реакции замещения: *самопроизвольно могут протекать те реакции, в которых восстановитель имеет более отрицательный потенциал, чем окислитель*.

### 3. Термодинамика гальванического элемента

В гальванических элементах химические реакции протекают тем медленнее, чем бóльшим сопротивлением обладает внешняя цепь. Принципиально можно замкнуть электроды проводником бесконечно большого сопротивления, и реакция будет идти

бесконечно медленно, так что в каждый момент будет существовать равновесие между электродами и растворами. Такое течение реакции является обратимым. В случае термодинамически обратимого процесса получается максимальная электрическая работа. Электрическая работа при изобарно-изотермическом процессе совершается за счет убыли энергии Гиббса, поэтому

$$-\Delta G = zFE,$$

где  $z$  - количество моль однозарядных ионов,  $F$  - число Фарадея,  $E$  - ЭДС элемента.

Из термодинамики известно, что 
$$\Delta S = -\frac{d\Delta G}{dT}$$

Подставив выражение для  $\Delta G$ , получим 
$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT},$$
 где

$\frac{dE}{dT}$  - температурный коэффициент ЭДС. В зависимости от природы гальванического элемента он может быть положительным или отрицательным. Если температурный коэффициент положительный, то энтропия реакции  $\Delta S$  и теплота обратимого процесса  $T\Delta S$  положительны. При этом элемент работает с поглощением тепла из окружающей среды при изотермических условиях или с охлаждением при адиабатных условиях.

И, наоборот, если  $\frac{dE}{dT}$  отрицательно, то элемент работает с выделением тепла в окружающую среду. Путем измерения ЭДС и с помощью температурного коэффициента можно вычислить тепловой эффект реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\Delta G = -zFE = \Delta H - T\Delta S$$

Подставим выражение для  $\Delta S$ : 
$$-zFE = \Delta H - TzF \frac{dE}{dT}$$

Выразив отсюда  $\Delta H$ , получим уравнение зависимости ЭДС электрохимического элемента, его температурным коэффициентом и тепловым эффектом реакции:

$$\Delta H = -zF \left( E - T \frac{dE}{dT} \right).$$

Выясним условия, когда изменение изобарного потенциала реакции  $\Delta G$  отрицательно и реакция осуществима в электрохимическом элементе. Рассмотрим три варианта: 1)  $\Delta H < 0$ ; 2)  $\Delta H > 0$  и 3)  $\Delta H = 0$ .

В каждом из этих вариантов возможны ещё три случая:

а)  $\Delta S < 0$ ; б)  $\Delta S > 0$  и в)  $\Delta S = 0$ .

1) В электрохимическом элементе экзотермическая реакция ( $\Delta H < 0$ ) осуществима при  $\Delta S > 0$  и  $\Delta S = 0$ . При  $\Delta S < 0$  и  $T\Delta S > \Delta H$  реакция в элементе осуществима, при этом  $\Delta G < 0$ .

2) Эндотермическая реакция в элементе ( $\Delta H > 0$ ) на практике не осуществима при  $\Delta S < 0$  и  $\Delta S = 0$ , так как при этом всегда  $\Delta G > 0$ . При  $\Delta S > 0$  и  $T\Delta S > \Delta H$  реакция в элементе осуществима.

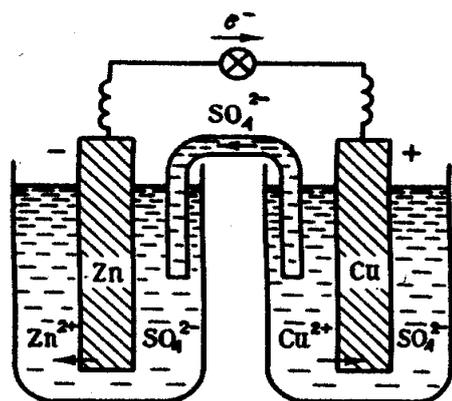
3) Если тепловой эффект равен нулю ( $\Delta H = 0$ ), то реакция осуществима только при  $\Delta S > 0$ .

#### 4. Гальванический элемент

Различают два вида цепей: химические и концентрационные.

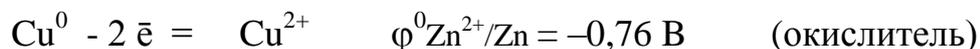
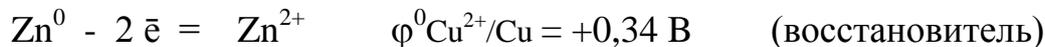
В электрохимической цепи различают внешнюю и внутреннюю цепь. Внешняя цепь – это выводы электродов и прибор для измерения ЭДС. Внутренняя цепь представляет собой гальванический элемент.

*Гальванический элемент – это устройство, в котором на основе окислительно-восстановительных реакций получают электрический ток, т.е. химическая энергия реакции превращается в энергию электрическую.*

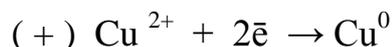
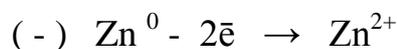


Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, растворы которых соединены с помощью солевого мостика. Одним из наиболее простых гальванических элементов является медно - цинковый или элемент Даниеля - Якоби.

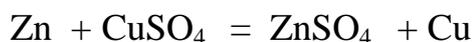
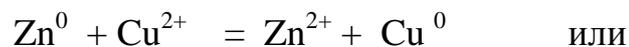
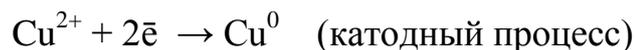
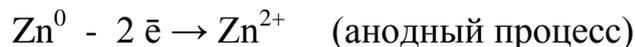
Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор  $\text{CuSO}_4$  и цинковой пластины, погруженный в раствор  $\text{ZnSO}_4$ . Полуэлементы соединены солевым мостиком - стеклянной трубкой, заполненной раствором хлорида калия. Солевой мостик препятствует смешиванию растворов, но проводит электрический ток. Пока цепь разомкнута, на каждом из электродов существуют равновесия:



Соединим металлические пластины проводником. Электроны будут перемещаться с цинковой пластины на медную – в цепи пойдет электрический ток, равновесие на электродах нарушится. В соответствии с принципом Ле-Шателье, на электродах начнутся процессы:



Поскольку цепь замкнута, избыточные электроны будут перетекать на медную пластину и т.д. До тех пор, пока цепь будет замкнута, цинковая пластина будет растворяться, на медной будет осаждаться металлическая медь. Равновесие на электродах не установится, в цепи будет протекать ток. Просуммируем процессы, протекающие на электродах в замкнутом гальваническом элементе:



**Суммарная электрохимическая реакция называется *токообразующей*.**

Из всего сказанного, вытекает правило: *в любом замкнутом гальваническом элементе на отрицательном электроде, называемом анодом (А: (-)), происходит окисление, а на положительном электроде - катоде (К (+)) - восстановление.*

Схематическая запись гальванического элемента:



/ - граница между электродом и раствором; // - граница между растворами.

Гальванический элемент является химическим источником электрического тока.

**Электродвижущая сила.** (Э.Д.С.) называется разность электродных потенциалов в разомкнутом гальваническом элементе. Э.Д.С. всегда является величиной положительной.

Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента:

$$\text{Э.Д.С.} = \varphi(\text{катода}) - \varphi(\text{анода}) \text{ или}$$

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0 \quad \text{ЭДС} = \varphi_+^0 - \varphi_-^0$$

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

Различают два вида цепей: химические и концентрационные.

*Химическим гальваническим элементом* называют устройство из двух электродов, в котором химическая энергия превращается в электрическую.

*Концентрационные гальванические элементы* состоят из двух одинаковых электродов (например, серебряных), опущенных в растворы одного и того же электролита (например, нитрата серебра), но разных концентраций. Источником электрического тока в таком элементе служит работа переноса электролита из более концентрированного в более разбавленный раствор. Выражение для ЭДС концентрационного элемента имеет вид:

$$E = \frac{0,0591}{z} \cdot \ln \frac{a^2}{a_1}$$

Химические цепи реализуются в различных источниках тока, к числу которых относятся гальванические элементы (первичные источники тока) и аккумуляторы (вторичные). Гальванические элементы – это химические источники тока (ХИТ).

Помимо гальванических элементов к ХИТ относятся аккумуляторы. Отличительной особенностью гальванических элементов является однократное использование веществ, участвующих в химической реакции. Срок службы гальванических элементов кончается после полного или частичного использования этих веществ.

Работоспособность аккумуляторов может быть восстановлена путем их зарядки, то есть пропускания тока в направлении, обратном направлению тока при разрядке. Если в гальванических элементах используется принцип непрерывной подачи активных материалов (окислителя или восстановителя), они будут в состоянии работать длительное время; такие устройства называют электрохимическими генераторами.

Электрохимические генераторы, в которых активным материалом анода служит топливо или вещества, легко извлекаемые из природного топлива, называют топливными элементами. Токообразующая реакция в топливных элементах сводится к окислению (сгоранию) топлива; активным материалом топливного элемента служит кислород. Для электродов и аккумуляторов используют твердые активные материалы.

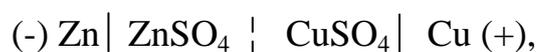
Эффективная работа химических источников тока определяется высокими значениями электродных потенциалов. Предельную разность потенциалов (около 5 В) имеет пара литий-фтор. В выпускаемых промышленностью химических источниках тока окислителями служат  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , а восстановителями – Zn, Pb, Cd, Li, Fe.

## 5. Правила записи ЭДС и электродных потенциалов электрохимических систем

Сначала записывается символ металла электрода, затем раствор, который находится с ним в контакте, далее раствор, который находится в контакте с другим электродом и символ металла второго электрода. Символ металла отделяют от символов раствора одной вертикальной чертой, а названия растворов разделяют двумя вертикальными чертами, если при этом полностью устранен диффузный потенциал между ними, и одной пунктирной чертой, если диффузный потенциал не устранен. В обозначении электрохимической системы слева записывают отрицательный электрод, справа – положительный электрод. Например, медно – цинковый электрод записывают так:



если диффузионный потенциал устранен, и



если диффузионный потенциал не устранен.

Величина электродвижущей силы элемента положительна. Поэтому при вычислении ЭДС из величины потенциала правого электрода вычитают величину левого электрода:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{ПРАВ}} - \varphi_{\text{ЛЕВ}}, \text{ где}$$

ЭДС – электродвижущая сила,

$\varphi$  - потенциал правого и левого (соответственно) электродов.

Электродный потенциал определяется по уравнению Нернста :

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \cdot \ln a_{Me^{z+}}$$

где  $\varphi^{\circ}$  - стандартный электродный потенциал, В

$Z$  – заряд иона,

$F$  – число Фарадея, 96500 Кл/Моль

$a_{Me^{z+}}$  - активность ионов металла,

Отдельные электроды записывают так, чтобы вещества (ионы), которые находятся в растворе были помещены слева:



Электродные реакции записываются так, чтобы окисленные компоненты были слева, например:



## 6. Биоэлектрические потенциалы

Биоэлектрическим потенциалом называют разность потенциала, возникающего в тканях животного и растения.

Опытами Гальвани (1791) было доказано возникновение электрических явлений в мышцах и нервах лягушек. На их основе впервые была высказана идея о существовании так называемого животного электричества.

До недавнего времени считалось, что токи в организме возникают вследствие повреждения клетки: поврежденный участок приобретает отрицательный потенциал по отношению к неповрежденному. В настоящее время доказано возникновение разности потенциала и между участками неповрежденной ткани. Разность потенциалов в клетках животных организмов достигает 0,05—0,1 в. Такая же разность потенциалов обнаружена у одноклеточных животных и в растительных клетках.

Различают биоэлектрический потенциал покоящейся ткани и соответственно ток покоя и биоэлектрический потенциал, возникающий при состоянии возбуждения, и отвечающий им ток действия. Так, под действием какого-либо раздражителя наступает возбуждение ткани и возникает ток действия. Возбужденный участок приобретает отрицательный потенциал по отношению к любому невозбужденному участку. Ток действия возникает при мышечном сокращении, нервном импульсе, секреторной активности желез и т. д. Ток действия, выражая собой проявление сложного процесса возбуждения, может быть зарегистрирован прибором во времени.

Биоэлектрический потенциал, развивающийся в возбужденной ткани, не превышает 0,05 в.

В настоящее время многие физиологи считают, что возникновение биоэлектрических потенциалов связано с неравномерным распределением ионов в тканях. Предполагают, что катионы (например,  $K^+$ ) легче проходят на поверхность клетки (поскольку оболочка клетки в разной мере проницаема для ионов), чем анионы. Благодаря этому создается биоэлектрический потенциал покоящейся клетки. Проницаемость клеточных мембран меняется особенно в момент возбуждения, в результате возникает ток действия.

Исследования последних 30 лет установили связь биоэлектрических потенциалов с клеточным дыханием. Биопотенциалы исчезают при нарушении окислительных процессов, при торможении дыхательных ферментов, вызываемом действием наркотических веществ, цианидов и пр.

Метод регистрации биоэлектрических потенциалов, особенно токов действия, широко применяется в клинической практике при исследовании деятельности различных органов, в частности при диагностике сердечных болезней (электрокардиография). Регистрация биопотенциалов мозга (электроэнцефалография в ряде случаев позволяет судить о патологических нарушениях центральной нервной системы. В физиологии при изучении явлений возбуждения в мышцах и координации мышечной деятельности (особенно в физиологии труда и спорта) применяется метод последовательной регистрации ряда отдельных токов действия мышцы (электромиография).

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какова причина возникновения потенциала на границе металл — раствор?
2. Как зависит электродный потенциал от активности ионов в растворе? Что такое стандартный электродный потенциал?
3. Какая химическая реакция лежит в основе работы медно-цинкового гальванического элемента?
4. От чего зависит электродвижущая сила химического гальванического элемента?
5. В каком гальваническом элементе электродвижущая сила не зависит от природы электродов?
6. К чему может привести сочетание стальных и медных деталей в одном аппарате?

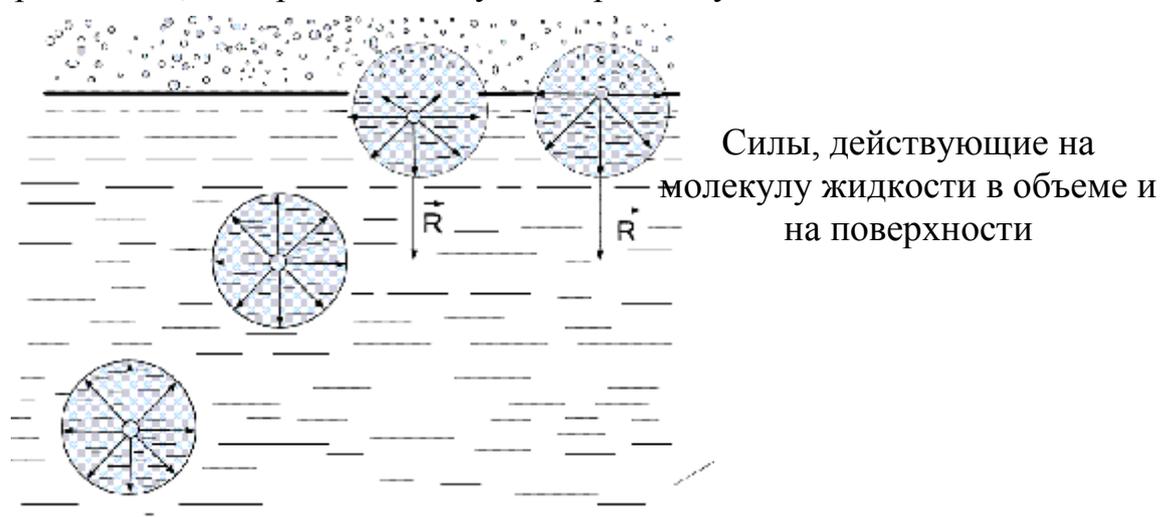
## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### План:

1. Термодинамика поверхностных явлений.
2. Адгезия и когезия.
3. Смачивание и растекание.
4. Капиллярные явления.
5. Поверхностное натяжение растворов.

### 1. Термодинамика поверхностных явлений

Молекулы вещества, расположенные внутри фазы, отличаются по энергетическому состоянию от молекул, находящихся на границе раздела фаз. Силы притяжения, действующие на молекулу, которая находится в объемной фазе, одинаковы во всех направлениях, и их равнодействующая равна нулю.



Молекула, находящаяся от поверхности на расстоянии, меньшем радиуса сферы молекулярного взаимодействия, подвержена сверху действию меньшего числа молекул жидкости, чем снизу. Равнодействующая молекулярных сил направлена вниз перпендикулярно поверхности жидкости. На молекулу, находящуюся на поверхности раздела жидкость – воздух, действуют силы со стороны молекул, расположенных в нижней полусфере: равнодействующая этих сил направлена вниз. Притяжение молекул газа можно пренебречь, т.к. его молекулы удалены друг от друга на огромные расстояния и их взаимодействие ничтожно мало (по сравнению с молекулами жидкой фазы). Силы притяжения стремятся втянуть молекулу внутрь жидкости.

Равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия поверхностных молекул перпендикулярна поверхности раздела и направлена в сторону фазы с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием.



Нескомпенсированность молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз приводит к тому, что поверхностные молекулы обладают избыточным запасом энергии по сравнению с молекулами внутри жидкости. Вследствие этого возникает сила, действующая по касательной к поверхности раздела фаз, под действием которой граница Ж-Г становится предельно гладкой и сокращается до

минимально возможной в данных условиях. Именно поэтому мелкие капли ртути имеют форму, близкую к сферической. А в состоянии невесомости, когда на жидкость не действуют никакие силы, кроме внутренних, жидкости стремятся приобрести форму шара, т.к. именно эта форма при заданном объёме отвечает минимальной площади поверхности.

Чем больше площадь поверхности раздела фаз, тем больше избыточная энергия молекул поверхностного слоя.

Молекулы, находящиеся в поверхностном слое, находятся в нескомпенсированном силовом поле и поэтому обладают большей энергией по сравнению с молекулами в объёме.

Избыточная энергия молекул поверхностного слоя называется *свободной поверхностной энергией*:  $F = \sigma \cdot S$ ,

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, (Дж/м<sup>2</sup>),

$S$  – площадь поверхности раздела фаз.

Для выяснения физического смысла величины  $\sigma$  приравняем  $S$  к единице: если  $S = 1$ ,  
 $\Rightarrow F = \sigma$ .

**Поверхностное натяжение** – мера избытка свободной поверхностной энергии на 1 см<sup>2</sup> поверхности раздела фаз, оно определяется природой вещества, при данной температуре есть величина постоянная.

Поверхностное натяжение зависит от различных факторов.

1) **от природы вещества.** Значение  $\sigma$  для органических жидкостей и воды находятся в интервале 15...100 мДж/м<sup>2</sup>. Самые низкие значения  $\sigma$  имеют сжиженные инертные газы (0,22 мДж/м<sup>2</sup> для гелия), а самые высокие значения – расплавы высокопрочных и тугоплавких твердых веществ (1498 мДж/м<sup>2</sup> для расплава железа). Для органических веществ  $\sigma$  возрастает с увеличением их полярности.



Обращает на себя внимание большая величина поверхностного натяжения воды –  $72,7 \text{ мДж/м}^2$ . Это связано со склонностью её молекул образовывать водородные связи. Достаточно высокое поверхностное натяжение воды позволяет, например, пауку-водомерке шагать по поверхности воды. Если бы этот паук мог перемещаться по поверхности ртути, его масса могла бы составить почти 5 грамм:

$$\sigma (\text{Hg}) = 486,5 \text{ мДж/м}^2.$$

Поверхностное натяжение зависит **2) от температуры**. При повышении температуры кинетическая энергия молекул увеличивается, поверхностное натяжение уменьшается. При приближении к критической температуре плотности соседствующих фаз сближаются, и поверхностное натяжение стремится к нулю и граница раздела фаз исчезает. Из этого факта Д.И. Менделеев сделал вывод, что для каждой жидкости должна существовать такая температура  $T_k$ , при которой ее поверхностное натяжение становится равным нулю и «вся жидкость должна сделаться телом без сцепления – газом, т.е. превратиться в пар». Эта температура позже получила название «критическая точка» (Авенариус) или критическая температура.

Зависимость  $\sigma$  от температуры имеет линейный характер и описывается эмпирическим уравнение

$$\sigma_T = \sigma_0 + \alpha \cdot \Delta T,$$

где  $\sigma_T$  и  $\sigma_0$  – поверхностные натяжения соответственно при температуре  $T$  и при стандартной температуре  $T_0$ ;  $\alpha$  – температурный коэффициент поверхностного натяжения ( $\alpha = -0,1 \dots -0,2 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$ );  $\Delta T = T - T_0$ .

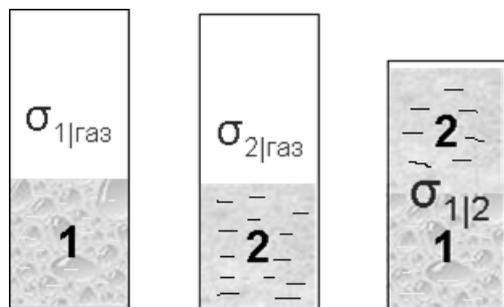
Отрицательный знак  $\alpha$  свидетельствует о том, что с повышением температуры поверхностное натяжение вещества на границе с газовой фазой уменьшается ( $d\sigma/dT < 0$ ). Действительно, при повышении температуры увеличивается подвижность молекул, силы межмолекулярных взаимодействий ослабевают, и величина поверхностного натяжения снижается.

**3) от природы граничащих фаз.** Поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей ( $\sigma_{1/2}$ ) зависит от поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с газовой фазой ( $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ) и подчиняется правилу Антонова:

Пограничное натяжение на границе несмешивающихся жидкостей равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границах с воздухом.

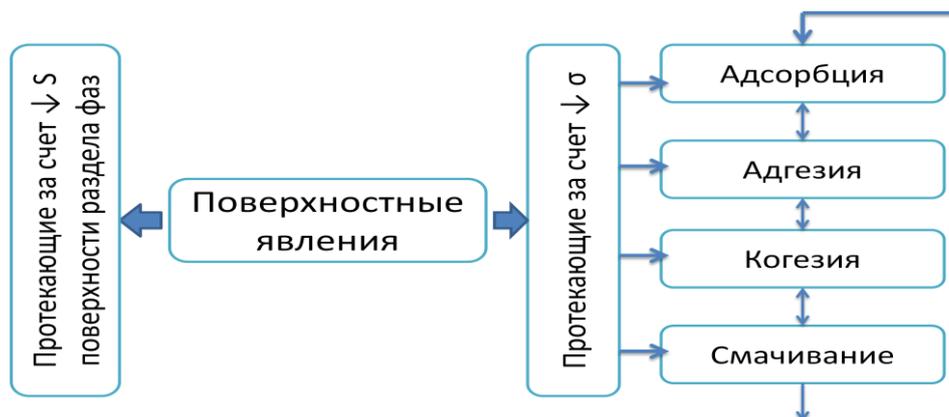
Применяя индексы агрегатного состояния, можно записать это правило следующим образом:

$$\sigma_{ж1/ж2} = \sigma_{ж1/Г} - \sigma_{ж2/Г}$$



Из термодинамики известно, что каждая система стремится к состоянию равновесия и минимуму свободной энергии. Уменьшение поверхностной энергии  $F = \sigma \cdot S$  может произойти за счет снижения поверхности раздела фаз  $S$  или за счет уменьшения поверхностного натяжения  $\sigma$ . По этой причине все поверхностные явления можно разделить на две группы: первая из них связана с уменьшением поверхности раздела фаз, вторая обусловлена снижением поверхностного натяжения.

Для чистых веществ единственная возможность уменьшения свободной поверхностной энергии – только уменьшить поверхность, т.к. поверхностное натяжение определяется природой вещества и есть величина постоянная. Поэтому, как уже отмечалось, капли имеют сферическую форму, при которой поверхность минимальна. По этой же причине мельчайшие капли тумана сливаются в более крупные, суммарная поверхность которых значительно меньше. В природных условиях это приводит к выпадению росы или дождя. Слипаются и частицы твердых веществ – так образуются агрегаты и комки в муке, какао, в цементе, в измельченных минеральных удобрениях.



Таким образом, поверхностный слой любой системы характеризуется избыточной энергией, которая может быть уменьшена за счёт самопроизвольных процессов, например, за счёт уменьшения поверхности раздела фаз. К самопроизвольному снижению поверхностной энергии приводит и такое явление, как адгезия.

## 2. Адгезия и когезия.

Внутри каждого твёрдого или жидкого тела существует притяжение между молекулами, называемое когезией.

**Когезия** (от лат. *cohaesus* – сцепленный, связанный) – внутрифазное сцепление молекул (ионов) однородного физического тела, обусловленное межмолекулярным взаимодействием или химической связью.

Это силы межмолекулярного взаимодействия, водородной связи или иной химической связи. Они определяют совокупность физических и физико-химических свойств вещества: агрегатное состояние, летучесть, растворимость, механические свойства и т. д.

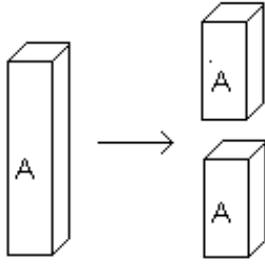


Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях, то есть в конденсированных фазах, где расстояние между молекулами (ионами) малы — порядка нескольких размеров молекул. В газах средние расстояния между молекулами велики по сравнению с их размерами, и поэтому когезия в них незначительна.

Мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия служит плотность энергии когезии. Она эквивалентна работе удаления взаимно притягивающихся молекул на бесконечно большое расстояние друг от друга, что практически соответствует испарению или сублимации вещества.

Количественно когезия характеризуется работой, которая необходима для разрыва однородной объёмной фазы, например, столбика единичного сечения:

Работа когезии затрачивается на образование двух единичных поверхностей с поверхностным натяжением  $\sigma_{ТГ}$ :

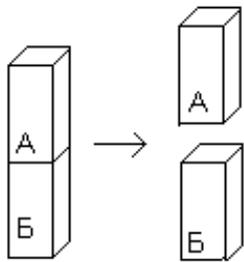


$$A_{\text{ког}} = 2\sigma_{\text{фаза/Г}}$$

где  $\sigma$  – удельная свободная поверхностная энергия (для твердых тел) или поверхностное натяжение (для жидкостей) на границе раздела между конденсированной и газовой фазами. Единица измерения  $A_{\text{ког}}$  – Дж/м<sup>2</sup>.

При соприкосновении двух разнородных твёрдых или жидких фаз вследствие взаимодействия разнородных поверхностных молекул между этими фазами возникает связь, называемая адгезией.

**Адгезия** (от лат. adhaesio – прилипание) – это межмолекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз.



Работа адгезии – это работа, затрачиваемая на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. По величине работы адгезии можно судить о прочности адгезионной связи (прочности прилипания, склеивания). При разрыве столбика единичного сечения фаз  $T_1$  и  $T_2$  затрачивается энергия на

возникновение поверхностей раздела этих фаз с газовой фазой (воздухом), с поверхностным натяжением  $\sigma_{T_1/Г}$  и  $\sigma_{T_2/Г}$  соответственно. Одновременно перестает существовать исходная межфазная граница поверхностным натяжением  $\sigma_{T_1/T_2}$ . Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

Работа адгезии:  $A_{\text{адг}} = \sigma_{T_1/Г} + \sigma_{T_2/Г} - \sigma_{T_1/T_2}$

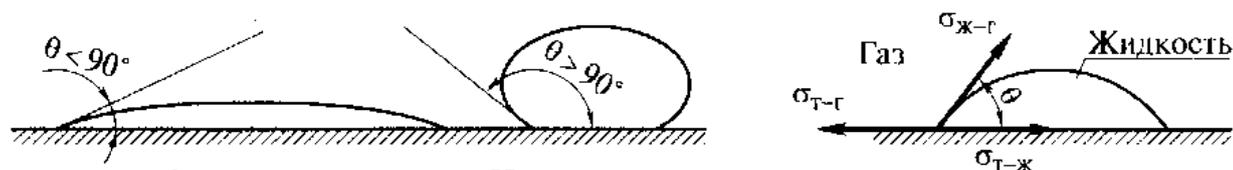
Это выражение называется уравнением Дюпре. Его физический смысл заключается в том, что чем интенсивнее межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение, т.е.

свободная межфазная энергия уменьшается за счёт сил адгезионного взаимодействия.

Мы рассмотрели поверхностную энергию в системах, состоящих из двух объёмных фаз с одной границей раздела. Большой интерес и практическое значение представляют более сложные, трёхфазные системы, например, капля жидкости на твёрдой поверхности или пористое тело, частично заполненное жидкостью в контакте с воздухом

### 3. Смачивание и растекание.

При одновременном контакте трех фаз условия равновесия системы определяются соотношением адгезии трех фаз. При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возможны три случая:

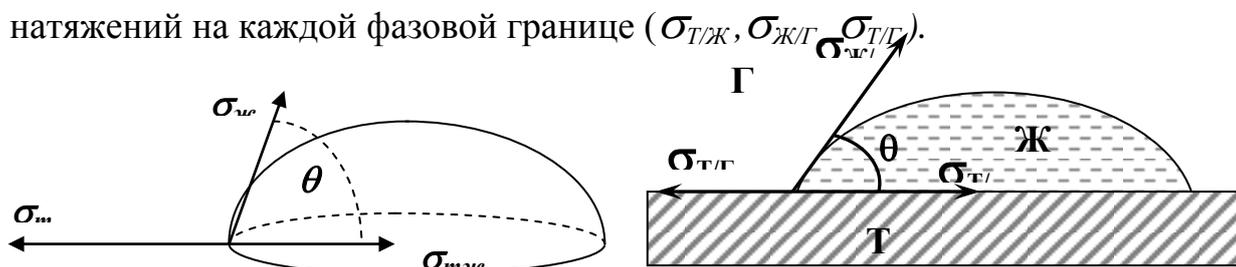


- 1) капля неограниченно растекается по поверхности, смачивая ее;
- 2) капля на поверхности сохраняет сферическую форму;
- 3) капля частично разливается по поверхности, образуя с ней угол.

Рассмотрим систему, состоящую из капли жидкости на поверхности твёрдого тела в среде газа. На месте встречи всех трех фаз образуется линия смачивания.

Замкнутая линия смачивания вокруг капли называется **периметром смачивания**.

В каждой точке по периметру смачивания приложены силы поверхностного натяжения на границах Ж-Г и Т-Г, сила межфазного натяжения на границе Т-Ж. Силы адгезии стремятся растянуть каплю, в то время как силы когезии стягивают каплю до полусферы, препятствуя растеканию. Форма капли зависит от поверхностных натяжений на каждой фазовой границе ( $\sigma_{Т/Ж}$ ,  $\sigma_{Ж/Г}$ ,  $\sigma_{Т/Г}$ ).



Количественной мерой процесса смачивания является

**краевой угол смачивания** – угол  $\theta$  (тэтта) между поверхностью капли и поверхностью твердого тела, измеряемый со стороны жидкости.

Для случая ограниченного смачивания гладкой твёрдой поверхности краевой угол определяется уравнением Юнга - Лапласа:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{Т/Г} - \sigma_{Т/Ж}}{\sigma_{Ж/Г}}$$

где  $\sigma_{Т/Ж}$  – поверхностное (межфазное) натяжение твердого тела на границе с жидкостью;

$\sigma_{Ж/Г}$  – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом;

$\sigma_{Т/Г}$  – поверхностное натяжение твёрдого тела на границе с газом.

Если  $\cos \theta > 0$ , то  $\theta < 90^\circ$ ;  $A_{АДГ} > A_{КОГ}/2$  и жидкость смачивает данную поверхность – поверхность лиофильная (гидрофильная, если жидкой фазой является вода).

Материалы, хорошо смачиваемые водой, называются **гидрофильными** (стекло, слюда, кварц.)

При  $\cos \theta < 0$  значение  $\theta > 90^\circ$   $A_{АДГ} < A_{КОГ}/2$  и жидкость не смачивает поверхность – поверхность лиофобная (гидрофобная).

Поверхности, которые плохо смачиваются водой – **гидрофобные** (парафин, жир, тальк, графит). Они хорошо смачиваются неполярными органическими жидкостями.

Границей смачиваемости и несмачиваемости является  $\cos \theta = 0$  ( $\theta = 90^\circ$ ) и при этом значении происходит **инверсия смачиваемости**.

**Растекание (полное смачивание)** происходит при  $A_{АДГ} = A_{КОГ}$  или  $A_{АДГ} > A_{КОГ}$ ,  $\theta = 0$ . При этом капля жидкости растекается по поверхности и образует тонкую мономолекулярную пленку. Это происходит при выполнении соотношения  $\sigma_{Т/Г} \geq \sigma_{Ж/Т} + \sigma_{Ж/Г}$ .

Мерой растекания служит разность работ адгезии и когезии:

$$S = A_{АДГ} - A_{КОГ} = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{1/2}).$$

где  $S$  – коэффициент растекания (коэффициент Гаркинса). Если  $S > 0$ , то жидкость с  $\sigma_2$  растекается по поверхности с  $\sigma_1$  **неограниченно**. При  $S < 0$  растекание не происходит.

С повышением температуры увеличивается работа адгезии, поэтому нерастекающаяся жидкость с увеличением температуры может начать растекаться.

Из уравнений Дюпре и Юнга получается уравнение

$$A_{АДГ} = \sigma_{Ж/Г}(1 + \cos \theta)$$

Из последнего уравнения вытекает важное следствие, что изменяя поверхностное натяжение на границе жидкость-газ можно изменить работу адгезии.

Поэтому одним из методов уменьшения работы адгезии является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение жидкостей.

Помимо краевого угла смачивания, характеристикой смачивания может служить теплота смачивания.

Энергия, выделяемая в форме теплоты при смачивании твердого тела жидкостью – **теплота смачивания**. Чем лучше вещество смачивается жидкостью, тем выше теплота смачивания.

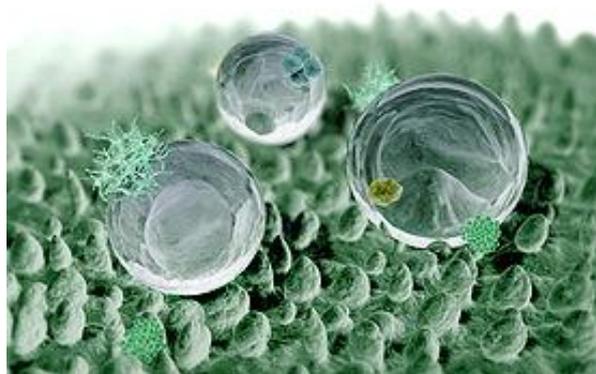
Это используется для оценки гидрофильности поверхностей, когда измерение краевого угла невозможно, например, если вещество порошкообразное.

Смачивание играет большую роль в практике. Отмывка, стирка, крашение волокон и тканей требуют хорошего смачивания. При распылении инсектицидов требуется, чтобы распыляемая жидкость хорошо смачивала поверхность листьев и хитиновый покров насекомых.

В ряде случаев требуется снижение смачиваемости поверхности. Вода не должна смачивать ткань зонта, плаща или палатки; гидрофобными должны быть строительные материалы, фарфоровые изоляторы, стёкла автомобилей и самолётов.

Эффект лотоса — самоочищение ворсистой поверхности от частиц грязи по причине крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно наблюдать на листьях и лепестках растений рода Лотос, и других растений, как например настурция, тростник обыкновенный и водосбор.

Цветы и листья лотоса чисты даже тогда, когда вода вокруг мутная и грязная. Происходит это из-за того, что листья и цветки не смачиваются водой, поэтому капли воды скатываются с них, как шарики ртути, не оставляя следа и смывая всю грязь. Даже каплям клея и мёда не удаётся удержаться на поверхности листьев лотоса. Благодаря этому в восточных религиях цветок лотоса всегда почитался как «символ чистоты».



Выяснилось, что данное явление объясняется уникальным строением поверхности листьев лотоса, снижающим площадь соприкосновения, а следовательно и силу взаимодействия поверхности с частичками воды и грязи.

Оказалось, что вся поверхность листьев лотоса густо покрыта микропузырьками высотой около 10 мкм, а сами пузырьки, в

свою очередь, покрыты микроворсинками ещё меньшего размера. Исследования показали, что все эти микропупырышки и ворсинки сделаны из воска, обладающего, как известно, гидрофобными свойствами. Именно пупырчатая структура поверхности листьев лотоса значительно уменьшает их смачиваемость. Вода, попадающая на поверхность листьев, сворачивается в шарикообразные капли. При стекании с листа вода заодно захватывает с собой частицы пыли, тем самым очищая поверхность растения.

Биологическое значение эффекта лежит в защите растения от заселения микроорганизмами, грибами и водорослями. Дополнительный эффект самоочищения лежит в бóльшем коэффициенте полезного действия фотосинтеза.

Подобное действует и для насекомых. Со своими ногами они не могут достать и чистить все районы своего тела. Тем лучше для них, когда влажность и пыль самостоятельно стекают. Похожим образом устроены крылья бабочек и многих других насекомых, для которых защита от избыточной воды жизненно необходима: намкнув, они потеряли бы способность летать.

Эффект лотоса был открыт немецким ботаником Вильгельмом Бартлоттом в 1990-х годах, хотя о свойствах листьев лотоса известно давно. «Эффект лотоса» – уникальное природное свойство цветка. Оно может быть использовано и в быту, и в промышленности, и, возможно, в медицине.

Одно из практических направлений изучения этого эффекта – получение прочных и стойких материалов, обладающих самоочищающимися свойствами, для лакокрасочных покрытий автомобилей и другой транспортной техники, фасадных красок, зеркал, керамики и ряда других целей. Материалы, изготовленные из таких тканей, остаются всегда чистыми. Уже производят самоочищающееся ветровое стекло, внешняя поверхность которого покрыта нановорсинками. На таком стекле «дворникам» делать нечего. Есть в продаже постоянно чистые колесные диски для колёс автомобилей, самоочищающиеся с использованием «эффекта лотоса», и уже сейчас можно покрасить снаружи дом краской, к которой бы грязь не прилипала.

Смачивание играет важную роль в различных технологических процессах, например, при обогащении руд, углей. К суспензии бедной руды в воде добавляют специальное поверхностно-активное вещество, которое гидрофобизирует поверхность частиц ценной породы и понижает их смачиваемость водой. Пустая порода — кварц, силикаты, известняк — гидрофильна, она смачивается водой и тонет. При пропуске через такую суспензию воздуха гидрофобизированные частицы прилипают к пузырькам воздуха и всплывают. Таким образом, на поверхности суспензии концентрируются твердые частицы ценной породы. Этот процесс разделения частиц суспензии называется *флотацией*.

Флотацию применяют в пищевой промышленности, в частности крахмалопаточной. Основным сырьем для производства крахмала служит кукурузное зерно, содержащее ~70% крахмала, белок и жир. Для выделения крахмала зерно

измельчают и получают суспензию, которая состоит из воды, крахмальных зерен и глютена (частиц белка). Зерна крахмала и частицы глютена содержат небольшое количество свободных жирных кислот. В крахмале молекулы жирных кислот находятся в середине крахмального зерна и не влияют на смачивание его поверхности водой, а в частице глютена они концентрируются на поверхности, гидрофобизируя ее. При пропускании через суспензию пузырьков воздуха частицы глютена прилипают к ним и всплывают, образуя на поверхности легко удаляемую пену.

Большую роль играет растекание жидкости на поверхности другой жидкости.

Растекание нерастворимых веществ приводит к образованию очень тонких плёнок на поверхности воды. Это явление использовалось ещё в глубокой древности, когда, по свидетельству Плутарха, моряки укрощали гнев Посейдона, выливая оливковое масло в бушующее море, и волны успокаивались на очень большой поверхности.

«Джона Мангльса вдруг осенила идея. «Жир! – вскричал он. – Жир, ребята. Тащите сюда баки с тюленьим жиром». Команда сразу поняла мысль капитана. Он хотел применить средство, иногда дающее отличные результаты: можно умерить ярость волн, вылив на них слой жидкого жира; этот слой всплывает на поверхность и ослабляет волны. Жир успокаивает волны мгновенно, но действие его кратковременно». Ж. Верн

Уже в XVIII веке Франклин установил, что для успокоения волн на поверхности пруда площадью 0,2 га, достаточно одной чайной ложки масла.

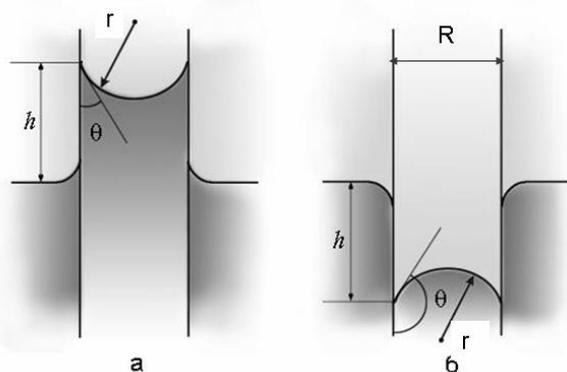
С другой стороны, образование тонких плёнок из нефти на поверхности воды угрожает кислородным голоданием животным и растениям водоёма и порой приводит к экологическим катастрофам.

*Смачивание или несмачивание находит также своё проявление в капиллярных явлениях, когда жидкость смачивает либо не смачивает стенки капилляра.*

#### 4. Капиллярные явления

Интересно поведение жидкости в капилляре или в узкой стеклянной трубке.

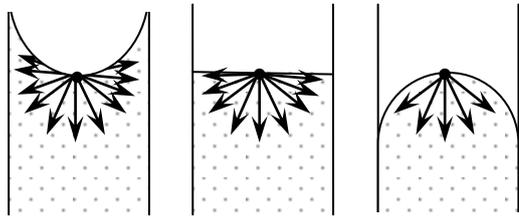
Представим стеклянный капилляр, погружённый в жидкость. В случае хорошо смачивающей стекло жидкости (вода) её поверхность образует вогнутый мениск, в то же время, с поверхностью трубки жидкость образует острый краевой угол смачивания.



Если жидкость не смачивает поверхность капилляра (Hg), образуется выпуклый мениск, под которым давление

выше, чем под плоской поверхностью. В капилляре образуется тупой угол смачивания. Уровень жидкости в таком мениске будет понижаться.

При смачивании жидкостью стенок капилляра в нём образуется **вогнутый мениск** и уменьшение давления под ним компенсируется **подъёмом** жидкости в капилляре. При несмачивании образуется **выпуклый мениск** и жидкость в капилляре **опускается**.



Молекула жидкости, находящаяся на вогнутой поверхности, будет испытывать равнодействующую сил, направленную в глубь жидкости, большую, чем на плоской поверхности.

$$p_r < p_0 \quad p_0 \quad p_r > p_0$$

На выпуклой поверхности эта сила, наоборот, меньше. Такое изменение поверхностных взаимодействий вызывает и изменение условий равновесия фаз, разделённых искривлённой поверхностью. Если на плоской поверхности давление в обеих сосуществующих фазах одинаково, то на искривлённой поверхности возникает добавочное давление, направленное в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность вогнута. Другими словами,

давление в фазе, отделённой от другой фазы **вогнутой** поверхностью, больше.

Проведем вначале, для уяснения физического смысла, качественное рассмотрение на примере мыльного пузыря.

Если мы в процессе выдувания пузыря откроем конец трубочки, то увидим, что пузырь, находящийся на ее конце, будет уменьшаться в размерах и втянется в трубку. Так как в этом обратном процессе воздух внутри пузыря сообщается с атмосферой, для поддержания равновесного состояния давление изнутри должно быть больше внешнего. Если в этом опыте соединить трубку с манометром, то на нем устанавливается некоторая разность уровней, регистрирующая избыточное давление ( $\Delta p$ ) в объемной фазе газа с вогнутой стороны поверхности пузыря.

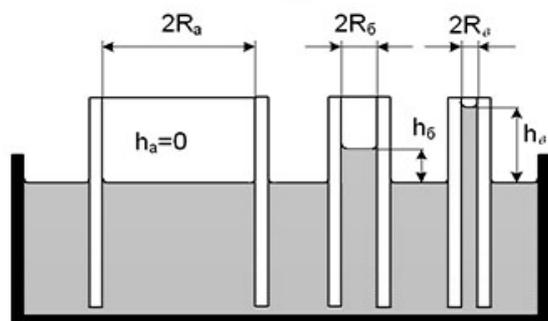
**Капиллярное давление** – это разность давлений в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью.

Капиллярное давление для сферической поверхности радиусом  $r$  описывается *уравнением Лапласа*:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

Причина капиллярного поднятия в том, что жидкость, смачивая стенки капилляра, создаёт определённую кривизну поверхности, а возникающее капиллярное

давление (давление Лапласа) поднимает жидкость в капилляре до тех пор, пока вес столба не уравнивает действующую силу. Отсюда легко получить формулу Жюрена для высоты капиллярного поднятия.



Это выражение называется **формулой Жюрена**. Из него следует, что высота капиллярного поднятия тем больше, чем выше поверхностное натяжение жидкости и меньше радиус капилляра.

Эффект капиллярного поднятия для тонкопористых систем может быть весьма значительным. Так, вода в стеклянном капилляре диаметром 1 мм поднимается на высоту примерно 1,5 см, а при диаметре 1 мкм высота подъема составляет уже  $\approx 15$  м.

Роль капиллярных явлений в природе и технике огромна. Они являются одной из причин проникновения жидкости по тонким каналам в почвах, растениях, горных породах (другая причина – осмос). Капиллярное поднятие глубинных вод в грунтах и почвах обеспечивает существование растительного покрова Земли. В почве имеются капилляры, которые тем уже, чем плотнее почва. Вода по этим капиллярам поднимается до поверхности и быстро испаряется, а земля становится сухой. Для предотвращения высыхания почвы применяют агротехнические мероприятия – например, боронование, разрушающее капиллярные каналы поверхностного слоя почвы. Ранняя весенняя вспашка земли разрушает капилляры, т. е. сохраняет подпочвенную влагу и увеличивает урожай.

С капиллярными явлениями связаны пропитка пористых материалов и тканей, изменение структурно-механических свойств грунтов и почв при их увлажнении, например, «расплывание» сильно увлажнённого песка и его хорошая формованность при слабом увлажнении.

Множество мельчайших капилляров имеется в растениях. В деревьях по капиллярам влага из почвы поднимается до вершин деревьев, где через листья испаряется в атмосферу.

Большое значение капиллярные явления имеют в строительном деле. Например, чтобы кирпичная стена не сырела, между фундаментом дома и стеной делают прокладку из вещества, в котором нет капилляров.

В бумажной промышленности приходится учитывать капиллярность при изготовлении различных сортов бумаги. Например, при изготовлении писчей бумаги ее пропитывают специальным составом, закупоривающим капилляры.

В быту капиллярные явления используют в фитилях, в промокательной бумаге, в перьях для подачи чернил и т. п.

На основе капиллярности основана жизнедеятельность животных и растений, химические технологии, бытовые явления (например, подъем керосина по фитилю в керосиновой лампе, вытирание рук полотенцем).

Поверхностные слой жидкости является причиной закупорки сосудов, по которым движется жидкость, если в сосуд попадает пузырёк воздуха. Небольшой пузырёк воздуха может остановить поток крови. Если закупоренным окажется сосуд головного мозга, может наступить смерть.

Вследствие существования лапласова давления величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности. Повышение давления насыщенного пара над мелкими каплями жидкости описывается *уравнением Томсона (Кельвина)*:

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma \cdot V_M}{RT \cdot r} \text{ или } r = - \frac{2\sigma V_M}{RT \ln \frac{p}{p_0}}$$

где  $p_0$  – давление пара жидкости над плоской поверхностью,  $p_r$  – над капельками жидкости радиуса  $r$ ,  $V_M$  – молярный объём жидкости.

Анализ этого уравнения приводит к важнейшему следствию.

Чем меньше размер капли, тем больше над ней давление насыщенного пара.

Это позволяет испарять жидкость при низких температурах.

Данное явление используется в производстве сухого яичного порошка, порошковых соков, сухого молока.

Для сохранения пищевых и биологических свойств при сушке яичной массы важно не допустить денатурации белка. Она происходит при температуре 52-60 °С. Значит, максимальная температура, при которой осуществляется сушка яичного порошка не должна превышать 60 °С. При сушке из яичной массы удаляется вода. Для увеличения скорости сушки яичную массу распыляют в сушильную камеру. Тонко распыленная яичная масса имеет огромную поверхность испарения. При соприкосновении с горячим воздухом быстро теряет воду и, опускаясь вниз, полностью высыхает.

Сушка сгущённого молока также производится в сушильных камерах. Молоко и нагретый воздух, насосом подаются в сушильную камеру, где распыленное до состояния тумана молоко сушится, выводится из камеры и подается на фасовку.

### **Капиллярная конденсация.**

Пусть в атмосфере водяного пара находится стеклянный капилляр малого диаметра. Если при постоянной температуре повышать давление пара, то произойдет конденсация пара на внутренних стенках капилляра и заполнение его жидкостью при

некотором давлении  $p_r$ , меньшем, чем давление насыщенного пара воды при данной температуре ( $p_0$ ). Необходимое условие этого – жидкость должна смачивать стенки капилляра (краевой угол  $\theta < 90^\circ$ ), как это и имеет место в случае воды и кварца. Причина наблюдаемого явления в том, что над вогнутыми стенками капилляра с отрицательной кривизной давление насыщенного пара меньше, чем над плоской поверхностью макрофазы. Это и вызывает «преждевременную» конденсацию пара на стенках капилляра. При этом утолщение жидкой пленки конденсата быстро прогрессирует, т.к. оно сопровождается уменьшением радиуса кривизны ее внутренней поверхности и дальнейшим уменьшением величины  $p_r$ , что завершается заполнением всего объема капилляра.

**Капиллярная конденсация** – это конденсация в тонких (смачиваемых) капиллярах при давлении пара, меньшем давления насыщенного пара данной жидкости над плоской поверхностью.

Явление капиллярной конденсации играет большую роль в питании растений, особенно в засушливых районах. Конденсация влаги на вогнутых менисках в порах почвы и листьев растений благодаря этому эффекту может происходить при относительной влажности меньше 100 % и приводит к образованию росы и увлажнению почвы при охлаждении (ночью).

#### **Изотермическая перегонка.**

Если в атмосфере насыщенного пара над макрофазой жидкости внести каплю этой жидкости, то система выйдет из состояния равновесия. Начнётся диффузия вещества из капли через фазу пара в макрофазу. Так же происходит массоперенос из капель малого размера (с большей кривизной) в крупные. В полидисперсной системе (аэрозоле) этот процесс приводит со временем к исчезновению малых и росту больших капель, т.е. к снижению степени дисперсности системы.

Испарение малых капель и конденсация пара на более крупных частицах, а также на плоской поверхности называется **изотермической перегонкой**.

В атмосфере капельки воды, образующие облака, укрупняясь в процессе изотермической перегонки, образуют капли дождя. При искусственном дождевании для облегчения конденсации пара в облаках распыляют частицы твердой фазы (кристаллики  $AgI$  и др.). Пар конденсируется на плоских гранях, образуя устойчивые жидкие пленки, на которых идет дальнейшая конденсация и образуются крупные капли. Известно, что количество осадков над крупными промышленными городами существенно превышает среднее для данной местности значение, причиной чего является конденсация паров воды на частицах дыма и пыли.

*Все капиллярные явления – самопроизвольные процессы, приводящие к понижению свободной энергии. Рассмотрим, за счёт каких процессов уменьшается поверхностная энергия в многокомпонентных системах, например, в растворах.*

## 5. Поверхностное натяжение растворов.

Мы отметили, что уменьшение поверхностной энергии может быть достигнуто сокращением площади раздела фаз, или уменьшением поверхностного натяжения. Если в растворитель добавить какое-либо вещество, оно может увеличивать или уменьшать поверхностное натяжение раствора.

Вещества, имеющие поверхностное натяжение меньше, чем поверхностное натяжение растворителя и способные понижать поверхностное натяжение раствора называются **ПАВ** (поверхностно-активными).

**ПИАВ** (поверхностно-инактивные) – вещества, растворение которых вызывает повышение поверхностного натяжения жидкостей.

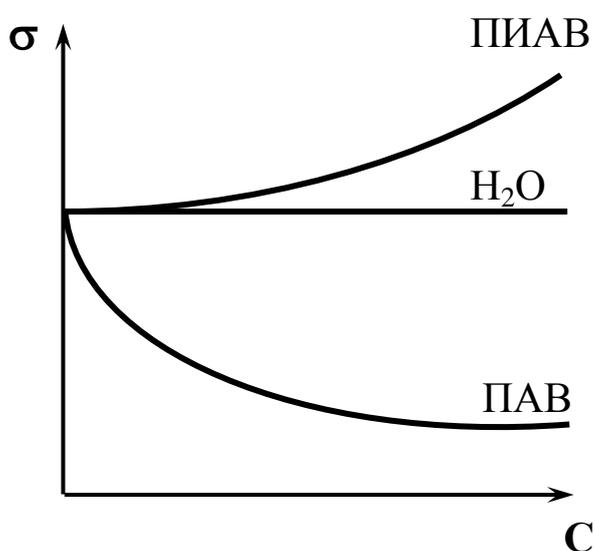
Способность вещества понижать поверхностное натяжение данной границы раздела фаз называют **поверхностной активностью**.

Количественной мерой способности растворенного вещества к понижению поверхностного натяжения раствора является величина производной поверхностного натяжения по концентрации  $\partial\sigma/\partial C$ .

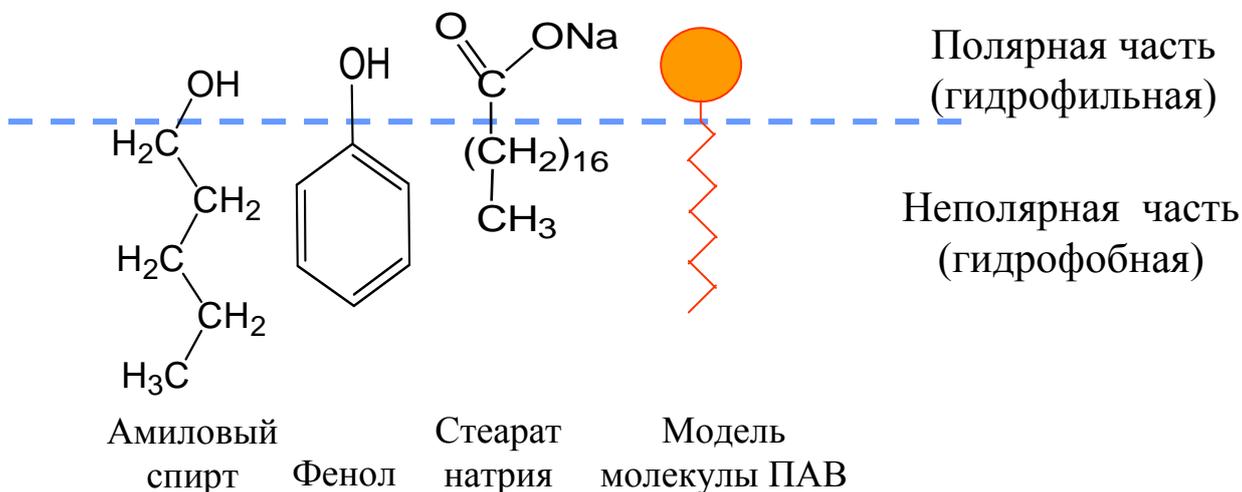
Если  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$  –  $C \uparrow \sigma \downarrow$  вещество поглощается поверхностью, ПАВ.

Если  $\frac{d\sigma}{dc} > 0$  –  $C \uparrow \sigma \uparrow$  вещество втягивается вглубь раствора, ПИАВ

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации может быть представлена изотермами трёх типов.

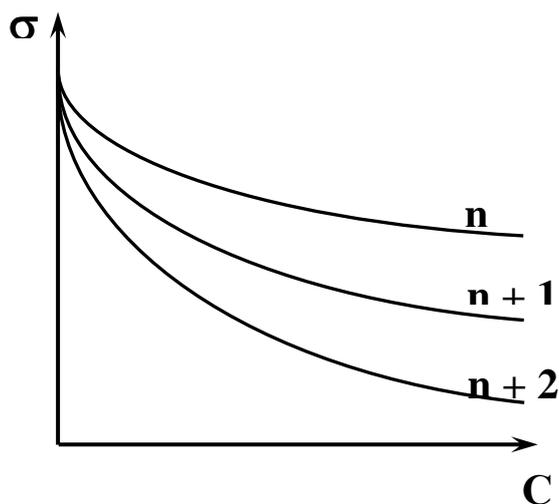


К ПАВ относят органические соединения, состоящие из неполярных и полярных групп. Полярными свойствами обладают атомные группировки: карбоксильная, гидроксильная, нитро-, amino-, сульфогруппа и так далее. Эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал.



Благодаря дифильному строению ПАВ их молекулы самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз в соответствии с условием уменьшения энергии Гиббса системы: полярные группы молекул располагаются в водной фазе, а гидрофобные радикалы переходят в менее полярную фазу.

Увеличение длины углеводородного радикала молекулы ПАВ на одну  $\text{CH}_2$  – группу приводит к увеличению поверхностной активности в 3,2 – 3,5 раза (правило Дюкло-Траубе).



Это правило наглядно иллюстрируют изотермы соседних членов гомологического ряда: чем длиннее углеводородный скелет, тем значительно уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации ПАВ.

Таким образом, всё многообразие поверхностных явлений, связанных с изменением площади поверхности или поверхностного натяжения, основаны на стремлении любой системы к минимуму энергии. Зная закономерности этих процессов, можно управлять ими и использовать в промышленности, в быту, в сельском хозяйстве и в деле охраны окружающей среды.

### Вопросы для самоконтроля

1. Каким образом можно рассчитать полную поверхностную энергию?
2. Что такое капиллярное давление? Каковы причины его возникновения?
3. Почему давление насыщенного пара зависит от формы поверхности жидкости?
4. Какие параметры используются для количественной характеристики адгезии и смачивания?
5. Какими свойствами обладают поверхностно-активные вещества?
6. Как и почему поверхностное натяжение зависит от температуры?

## АДСОРБЦИЯ

### План:

1. Адсорбция на границе жидкий раствор-газ. Уравнение Гиббса.
2. Сорбционные взаимодействия и их природа.
3. Адсорбция газов твёрдыми адсорбентами.
4. Адсорбция из растворов.
5. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

### 1. Адсорбция на границе жидкий раствор-газ. Уравнение Гиббса

Незадолго до своего 50-летия, в 1692 г., Ньютон тяжело заболел. Причина болезни осталась неизвестной. Недуг продолжался год. Когда непонятная болезнь прошла, он прожил ещё 33 года. Впоследствии группа исследователей проанализировала имеющиеся у них в распоряжении волосы великого учёного. Оказалось, что средняя концентрация ртути в них в 15 раз превышала норму. Химический анализ волос и то обстоятельство, что до болезни Ньютон 18 лет работал с ртутью, послужило основанием считать болезнь Ньютона ртутным отравлением.

Подобному анализу были подвергнуты волосы Наполеона, в которых была обнаружена повышенная концентрация мышьяка, достаточная для отравления. Источником мышьяка служили обои спальни Наполеона в его доме на острове Святой Елены. По случайно сохранившемуся образцу обоев удалось установить, что они содержали большое количество арсенита –  $0,12 \text{ г/м}^2$ .

Возможно, ртуть и мышьяк проникли во внутренние органы, а затем в волосы, но, скорее всего, это произошло вследствие адсорбции паров ртути и мышьяка из окружающей среды.

**Адсорбцией** называется самопроизвольное изменение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме фазы.

Любые процессы протекают самопроизвольно, если они сопровождаются уменьшением свободной энергии. Уменьшение свободной поверхностной энергии гетерогенных систем возможно либо за счет уменьшения величины межфазной поверхности, либо за счет уменьшения поверхностного натяжения. В тех случаях, когда постоянна площадь межфазной поверхности, самопроизвольно происходят процессы адсорбции — накопления в поверхностном слое частиц, понижающих поверхностное натяжение.

Более плотную фазу, на поверхности которой происходит адсорбция, принято называть **адсорбентом**, вещество, молекулы которого могут адсорбироваться — **адсорбтивом**, уже адсорбированное вещество — **адсорбатом**. Процесс, обратный адсорбции, называют **десорбцией**.

Мы пришли к выводу, что процесс адсорбции обусловлен снижением поверхностного натяжения. Очевидно, чем в большей степени вещество снижает

поверхностное натяжение, тем большей должна быть его адсорбция. Напротив, веществам с высоким поверхностным натяжением должна быть присуща отрицательная адсорбция.

Исходя из второго закона термодинамики американский ученый Дж. Гиббс в 1876г. вывел важное уравнение, связывающее величину адсорбции со способностью растворенного вещества изменять поверхностное натяжение раствора:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC_i}$$

где  $\Gamma_i$  — избыточная адсорбция  $i$ -го компонента — это избыток  $i$ -того компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади поверхности;

$C_i$  — его молярная концентрация в растворе,  $T$  — температура, при которой происходит адсорбция,  $R$  — газовая постоянная,  $\frac{d\sigma}{dC}$  — изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации на  $dC_i$ , т.е. поверхностная активность.

Уравнение Гиббса было выведено теоретически. В дальнейшем оно было подтверждено экспериментально Мак-Беном методом среза тонких слоев с последующим их химическим анализом. Аналогичные исследования были проведены Сазаки с использованием метода радиоактивных индикаторов.

Проанализируем уравнение Гиббса.

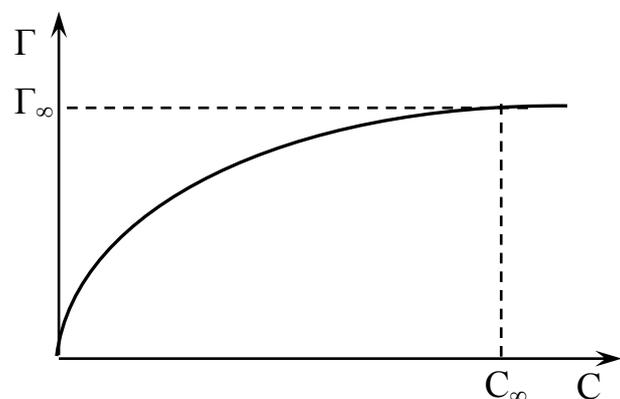
Если  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ , то  $\Gamma_i > 0$ , т. е. наблюдается положительная избыточная адсорбция,

т.е.  $i$ -тое вещество, понижающее  $\sigma$ , концентрируется на поверхности раствора;

если  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ , то  $\Gamma_i < 0$ , т. е. наблюдается отрицательная избыточная адсорбция

—  $i$ -е вещество уходит с поверхности в объем раствора.

По опытным данным можно построить изотерму адсорбции  $\Gamma=f(c)$ .

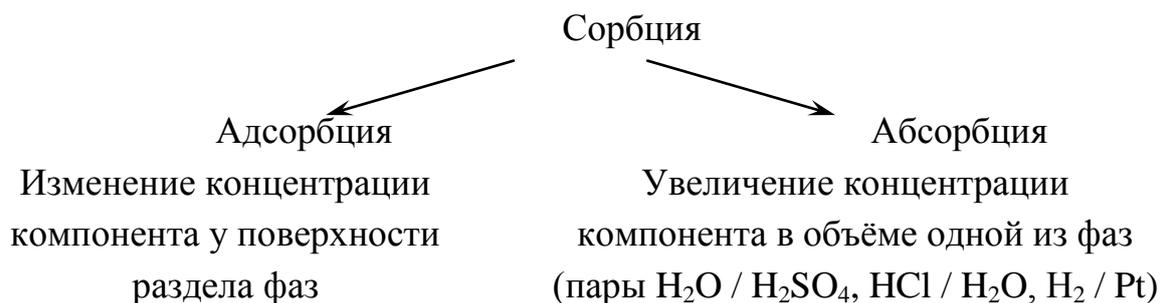


По мере увеличения концентрации адсорбция возрастает вначале резко, затем все медленнее, приближаясь к некоторой величине, называемой предельной адсорбцией  $\Gamma_\infty$ . Существование предельного значения адсорбции понятно, так как поверхность раствора имеет определенную площадь и при достижении определенной концентрации ПАВ в растворе ( $C_\infty$ ) она

оказывается полностью занятой молекулами ПАВ. Поскольку адсорбция мономолекулярна (т. е. однослойна), дальнейшее увеличение концентрации ПАВ в растворе ничего не может изменить в поверхностном слое.

## 2. Сорбционные взаимодействия и их природа.

В общем случае явления, связанные с перераспределением веществ между различными частями гетерогенной системы, называют сорбцией (от лат. sorbeo – сгущать).



**Абсорбцией** называют процесс поглощения газов или паров из их смесей жидкими или твёрдыми поглотителями. Поглотители в этом случае называются **абсорбентами**, а поглощаемый газ — **абсорбтивом**.

На практике для проведения процессов абсорбции применяют абсорбенты, обладающие избирательной (селективной) способностью. Селективная способность абсорбентов позволяет проводить разделение самых сложных газовых смесей путем подбора таких поглотителей, которые абсорбируют только один определенный компонент.

В общественном питании абсорбцию применяют для насыщения различных соков, напитков, воды углекислым газом. К абсорбции иногда прибегают для уменьшения влажности воздуха в складских помещениях, хранилищах. При этом абсорбтивом являются пары влаги, а абсорбентом — концентрированные кислоты.

Адсорбция самопроизвольна и протекает со снижением энергии Гиббса. При этом, однако, происходит не выравнивание концентраций по всему объёму системы, а наоборот, увеличение разности концентраций между объёмом фазы и поверхностным слоем. Одновременно уменьшается подвижность сорбированных молекул. Эти факторы приводят к уменьшению энтропии:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G < 0, \quad \Delta S < 0 \Rightarrow \Delta H < 0$$

т.е. адсорбция – процесс экзотермический. К этому же выводу можно прийти, если рассматривать зависимость адсорбции от температуры. С повышением  $T$  интенсивность теплового движения молекул растёт и затрудняет их фиксацию на поверхности раздела фаз. Следовательно, с повышением  $T$  адсорбция уменьшается. Отсюда, согласно принципу Ле Шателье, следует вывод: адсорбция сопровождается выделением теплоты.

**Теплота адсорбции** – это полное количество теплоты, выделяющейся при адсорбции  $n$  молей адсорбата на единице массы адсорбента.

Теплота адсорбции – важная характеристика адсорбционного процесса, она является мерой сил взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента.

Величина адсорбции зависит, таким образом, от взаимодействия адсорбента и адсорбата.

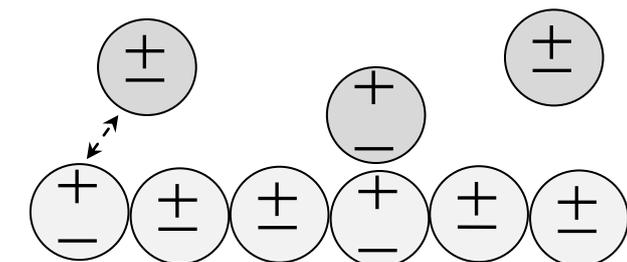
В зависимости от природы адсорбционных сил, адсорбция может быть физической и химической.

При физической адсорбции взаимодействие адсорбента и адсорбата осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей. Эти адсорбционные силы обеспечивают притяжение атомов (молекул).

Силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействия.

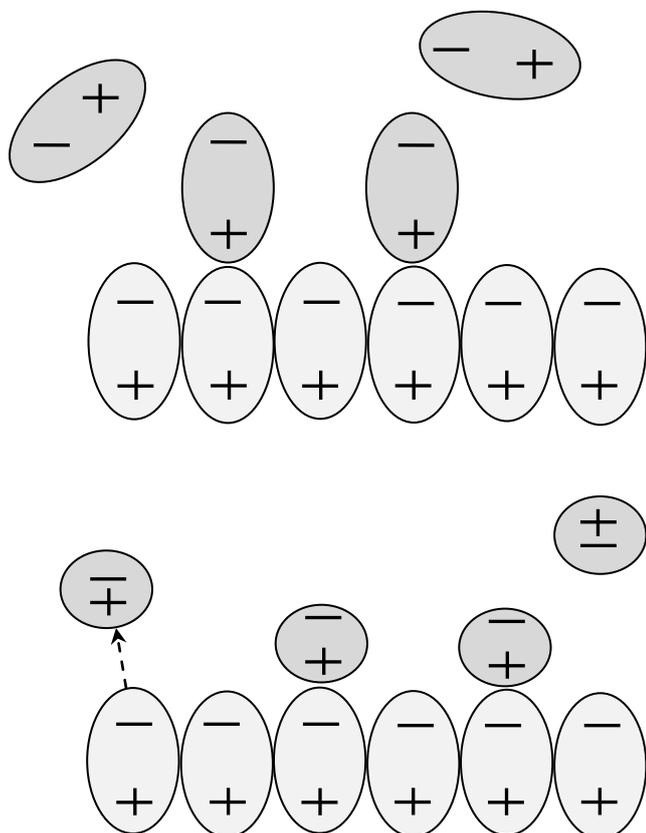
1) Основным из них является **дисперсионное взаимодействие**, проявляющееся

между неполярными молекулами. При сближении молекул адсорбента и адсорбата в одной из них возникает смещение электронной плотности. Мгновенный диполь этой молекулы индуцирует дипольный момент в соседней. Резонанс таких изменений



электронной плотности приводит к уменьшению общей энергии системы, обусловленному притяжением атомов. Это так называемый **дисперсионный эффект** (действие сил Лондона). Он присутствует во всех случаях ван-дер-ваальсовой адсорбции и, как правило, вносит наибольший вклад в выигрыш энергии.

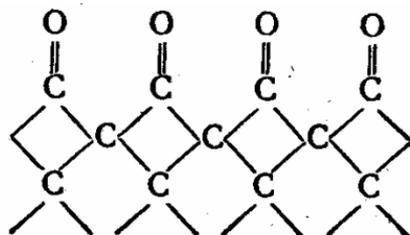
2) Межмолекулярное дисперсионное взаимодействие усиливается при наличии у молекул постоянных диполей. Диполь-дипольное взаимодействие (действие сил Кeesома) называется **ориентационным эффектом**. Ориентационные силы возникают,



когда полярные молекулы, имеющие постоянный диполь, например, молекулы воды, аммиака, спиртов абсорбируются на поверхности с постоянными электростатическими зарядами, т.е. поверхности, имеющей ионы или диполи, например, гидроксильная поверхность силикагелей. Свое название эти силы получили потому, что в перечисленных случаях происходит ориентация дипольных молекул адсорбата в соответствии с расположением и знаком электрических зарядов на поверхности адсорбента. При такой ориентации также выигрывается энергия, которая является вкладом в общий тепловой эффект ван-дер-ваальсовой адсорбции.

3) Наконец, третий вид называют **ИНДУКЦИОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**, а соответствующие силы — индукционными (силы Дебая). Оно обусловлено наведением (индукцией) в адсорбированных неполярных молекулах дипольных моментов под влиянием зарядов поверхности в частицах адсорбента.

| Физическая адсорбция   | Химическая адсорбция (хемосорбция)  |
|--|---|
| Обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса.  | возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения.<br>$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$   |
| Обратимость. Сорбция $\rightleftharpoons$ Десорбция.<br>Десорбция обусловлена тепловым движением.<br>Например, при адсорбции уксусной кислоты на угле на поверхности возникает адсорбционный комплекс:<br>$C + CH_3COOH \rightleftharpoons C \cdot CH_3COOH$<br>адсорбент адсорбтив комплекс<br>При десорбции комплекс разрушается и адсорбтив выделяется в химически неизменном виде. | Необратимость. При десорбции с поверхности уходит поверхностное соединение. Десорбция обусловлена какими-то внешними воздействиями.<br>Например, адсорбция кислорода на угле: $C + O_2 \rightarrow C \cdot CO_2$ .<br>адсорбент адсорбтив комплекс<br>При нагревании происходит десорбция:<br>$C \cdot CO_2 \rightarrow C + CO_2$<br>адсорбционный комплекс новое химическое соединение |
| Малая специфичность. На полярных адсорбентах адсорбируются полярные вещества, на неполярных — неполярные.  | Специфичность. Адсорбция происходит, только если возможна химическая реакция.   |
| Незначительная теплота адсорбции (теплота, которая выделяется при адсорбции). Она составляет всего 8-40 кДж/моль, т. е. соизмерима с теплотой конденсации.   | Высокая теплота адсорбции, которая может достигать 800-1000 кДж/моль, т. е. сопоставима с тепловыми эффектами химических реакций.   |
| С повышением температуры адсорбция уменьшается: $\frac{d\Gamma}{dT} < 0$ , так как увеличивается скорость десорбции.   | Повышение температуры приводит к увеличению хемосорбции, так как увеличивается скорость химического взаимодействия.   |



Типичный пример хемосорбции — адсорбция кислорода на угле. На поверхности угля имеются атомы углерода со свободными валентностями, за счет которых происходит присоединение кислорода и образуется поверхностное химическое соединение типа

оксида, т.е. адсорбция осуществляется за счет сил химической валентности. При десорбции удаляется не кислород, а оксиды углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), т.к. связи между атомами углерода и кислорода прочнее, чем между атомами углерода.

Обычно имеют место промежуточные случаи, когда основная масса адсорбированного вещества связана с адсорбентом сравнительно слабо, а следы его связаны прочно и могут быть удалены лишь путем длительного прогрева и откачивания. Водород на никеле при низких температурах адсорбируется физически ввиду малой скорости химической реакции, но при повышении температуры начинает протекать адсорбция с заметной энергией активации по типу химических реакций. Кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция.

Есть множество переходных форм адсорбции, например – образование водородной связи. Она возникает на адсорбентах, содержащих поверхностные гидроксильные группы (силикагель) при адсорбции воды, аммиака, спирта.

### 3. Адсорбция газов твёрдыми адсорбентами.

На поверхности твердых тел при их контакте с газом или паром происходит положительная адсорбция, т. е. в условиях равновесия концентрация газа на поверхности выше, чем в объеме системы.

Особенности адсорбции газа на твёрдом адсорбенте:

1. Поверхность твердого тела, в отличие от поверхности жидкости, имеет сложный, неоднородный характер. Даже полированное зеркало имеет на поверхности выступы размерами до  $3 \times 10^{-7}$  см.

2. Адсорбция происходит не на всей поверхности, а лишь на активных центрах.

3. Адсорбция кинетически обратима — наряду с адсорбцией газа происходит его десорбция.

Адсорбцию газа на твердом адсорбенте количественно характеризуют величиной  $a$ :

$$a = \frac{v}{m}$$

где  $a$  – общее количество адсорбата вблизи поверхности адсорбента, называемое полным содержанием (в отличие от  $\Gamma$  – избыточной адсорбции);

$v$  – количество газа, адсорбированного на твердом адсорбенте;

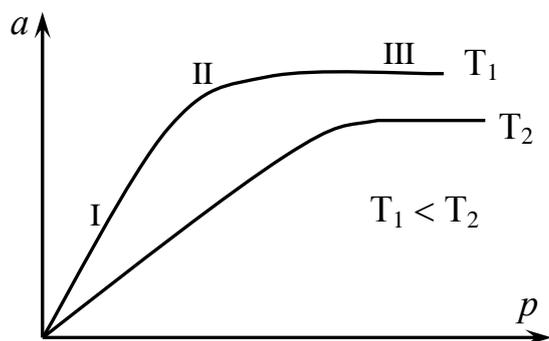
$m$  — масса адсорбента.

Величина адсорбции газа на твердом адсорбенте зависит от следующих факторов:

- температуры;
- давления газа в поверхностном слое;
- природы твердого тела;
- природы газа.

1. При физической адсорбции с повышением температуры адсорбция уменьшается:  $\frac{da}{dT} < 0$

2. Зависимость количества адсорбированного вещества от равновесного давления  $a = f(p)$  при  $T = \text{const}$  графически выражается изотермой адсорбции.



Изотермы имеют три участка. Начальный почти прямолинейный участок **I** – при малых давлениях адсорбция практически пропорциональна давлению (когда поверхность адсорбента практически свободна).

Величина адсорбции при малых давлениях газа прямо пропорциональна давлению (закон Генри).

$$a = k \cdot p \quad (k - \text{постоянная Генри})$$

Промежуточный криволинейный участок кривой **II** соответствует частичному заполнению поверхности и описывается с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха:

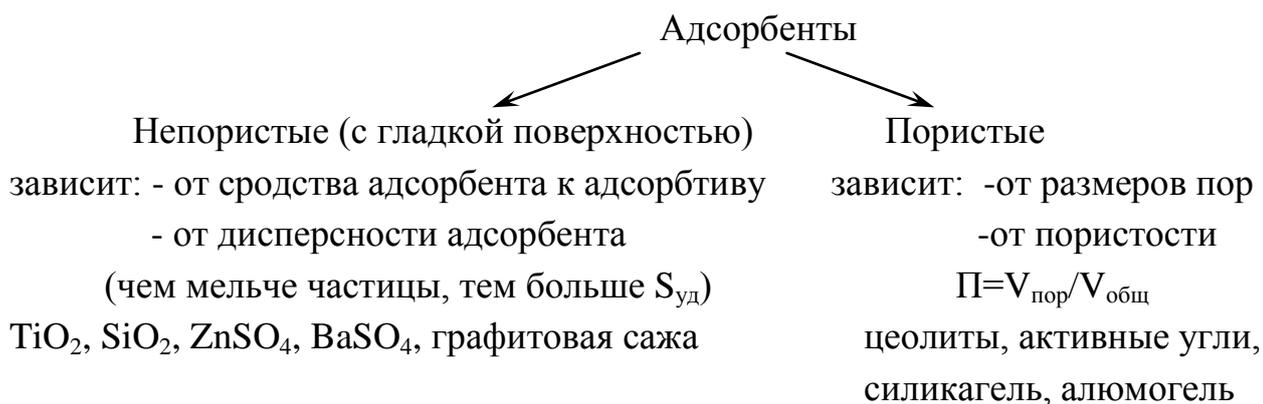
$$a = \beta \cdot p^{1/n}$$

где  $\beta$  и  $1/n$  – эмпирические константы, зависящие от природы газа и температуры и не зависящие от равновесного давления газа в системе.

Горизонтальный участок **III** показывает, что при больших давлениях  $a$  практически не зависит от  $P$ . Это связано с тем, что поверхность уже насыщена адсорбтивом.

2. В адсорбции газов на твёрдом адсорбенте большую роль играет состояние поверхности адсорбента.

3.



4. Адсорбция зависит от физических свойств газов: газ адсорбируется тем лучше, чем легче он сжижается и чем больше взаимное притяжение между его молекулами.

### Практическое применение адсорбции газов.

Адсорбция газов на твердых адсорбентах применяется для:

- извлечения отдельных компонентов из газовых смесей и для полного разделения смесей;
- поглощения отравляющих газов;
- улавливания различных промышленных выбросов, очистки воздуха от агрессивных газов;
- осушки газов в различных целях: повышения теплотворной способности природного газа, предотвращения образования ледяных «пробок» в трубопроводах, обеспечения сухой атмосферы в производствах и т. д;
- осуществления разнообразных гетерогенных реакций на границах раздела фаз.

Огромную роль адсорбция играет в гетерогенном катализе, когда на поверхности катализатора происходит концентрирование реагентов, определенное ориентирование молекул, поляризация и переход в наиболее активное состояние, способствующее ускорению процесса.

Питание растений углекислым газом из воздуха связано с предварительной адсорбцией газа на листьях.

Дыхание животных и человека протекает в результате предварительной адсорбции кислорода на поверхности легких.

#### **4. Адсорбция из растворов**

Явления адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах многообразны и классифицируются обычно в зависимости от природы адсорбтива: молекулярная адсорбция; ионная адсорбция; адсорбция коллоидных частиц.

**Молекулярная адсорбция** — адсорбция из растворов неэлектролитов или слабых электролитов, при которой одновременно с растворенным веществом адсорбируются молекулы растворителя.

Активные центры на поверхности твердого тела в той или иной степени заняты молекулами растворителя, для адсорбции растворенного вещества его молекулы должны вытеснить с поверхности молекулы растворителя.

Так как молекулы адсорбтива и молекулы растворителя являются конкурентами при адсорбции, очевидно, что чем хуже адсорбируется растворитель, тем лучше будет адсорбироваться растворенное вещество. А растворитель адсорбируется тем хуже, чем больше его поверхностное натяжение ( $\sigma$ ). Отсюда вытекают 2 закономерности:

- адсорбция на твердом адсорбенте идет лучше из водных растворов и хуже из органических растворов;
- правило Шилова: чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора.

Из свойств адсорбента на адсорбцию влияют его полярность и пористость. Экспериментальные данные позволили сформулировать правило:

Неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы и наоборот.

Большое практическое значение имеет и следующая закономерность:

Чем лучше вещество адсорбируется в чистом виде, тем лучше оно адсорбируется из смеси.

Указанное выше обстоятельство имеет существенное значение для оценки возможности использования адсорбентов, например активированного угля, для удаления из воздуха тех или иных веществ.

Активные угли получают при сухой перегонке углесодержащих веществ, таких, как дерево, торф, кости и др. Активирование проводят в основном прокаливанием углей при температурах свыше 900 °С. Активированный уголь сразу после приготовления в результате пребывания на воздухе становится уже отработанным, использованным до предела за счет адсорбции кислорода и азота из воздуха, и адсорбция новых веществ может происходить только за счет адсорбционного вытеснения (обмена). Если газ или пар адсорбируется значительно лучше кислорода и азота, то они легко вытесняются и их присутствием можно пренебречь. Это и наблюдается, например, при адсорбции активированным углем из воздуха паров различных органических веществ, влияние воздуха оказывается ничтожным.

Если второе вещество само слабо адсорбируется, оно не в состоянии вытеснить с поверхности сорбента кислород и азот, т. е., иными словами, в присутствии воздуха оно практически вообще не будет адсорбироваться. Поэтому, например, угольный противогаз не может служить защитой против таких ядовитых веществ, как окись углерода и синильная кислота.

**Ионная адсорбция** — адсорбция ионов из растворов сильных электролитов.

Ионная адсорбция является более сложным процессом по сравнению с молекулярной адсорбцией, так как в растворе присутствуют уже частицы как минимум 3 видов: катионы, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя.

Факторы, влияющие на ионную адсорбцию:

### 1. Химическая природа адсорбента

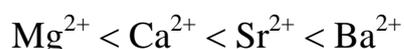
Чем более полярным является адсорбент, тем лучше он адсорбирует ионы из водных растворов.

### 2. Химическая природа ионов

На адсорбцию ионов большое влияние оказывает величина радиуса и заряд иона.

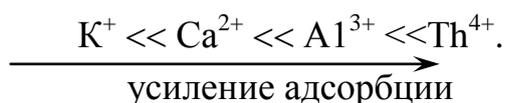
Чем больше радиус иона, тем лучше он адсорбируется.

В соответствии с этим ионы можно расположить в ряды по возрастающей способности к адсорбции, называемые лиотропными рядами или рядами Гофмейстера:



—————→  
адсорбционная способность возрастает

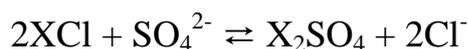
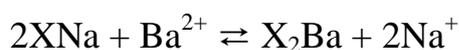
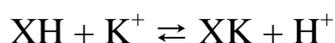
Чем больше заряд иона, тем сильнее ион притягивается противоположно заряженной поверхностью твердого тела, тем сильнее адсорбция:



**Ионообменная адсорбция** — это процесс, при котором твердый адсорбент обменивает свои ионы на ионы того же знака из жидкого раствора.

Первые сообщения об ионообменной адсорбции были сделаны в 1850 г. независимо друг от друга английскими учеными Томпсоном и Уэем. Изучая способность почв к поглощению удобрений и их вымыванию дождем, они обнаружили обмен ионами между почвой и водными растворами солей.

Сущность процесса ионообменной адсорбции можно выразить, например, схемами:



где X - силовые (вакантные) точки на поверхности адсорбента, на которых ионы удерживаются действием силового поля.

Ионообменная адсорбция в которой принимают участие ионы водорода сопровождается изменением реакции раствора, а в согласии с первым уравнением реакции раствор будет подкисляться.

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются **ионитами**.

Естественно, что адсорбенты, поверхность которых заряжена отрицательно, адсорбируют катионы и их называют катионными ионитами, или **катионитами**. И наоборот иониты с положительно заряженной поверхностью способны адсорбировать из раствора анионы и их называют анионными ионитами или **анионитами**.

Процессы ионного обмена первоначально были хорошо изучены для почв. Особенно обширные и важные исследования в этом направлении выполнил К. К. Гедройц (1933). Его работы сыграли большую роль в формировании науки о почвах, почвообразовании, структуре почв, мелиорации почв, о совокупности всех агротехнических свойств почвы, связанных с проблемой повышения плодородия.

Носителем обменной способности почв является «поглощающий комплекс» ППК. С точки зрения химического состава он представляет собой смесь нерастворимых в воде минеральных и органических веществ (перегнойные кислоты и органо-минеральные соединения) и содержит ионогенно связанный катион, способный участвовать в обмене на другие катионы. Анионы в обмене не участвуют. Иными словами,

**Почвенный поглощающий комплекс** — это смесь нерастворимых в воде сложных алюмосиликатных, органоминеральных и органических веществ переменного состава, обладающих кислыми свойствами.

Они очень мало растворимы, но в увлажненном состоянии в контакте с почвенным раствором подвергаются поверхностной диссоциации, отщепляя ион  $H^+$  или другой, замещающий его ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ )

От природы поглощенного катиона зависят физические и агротехнические свойства почв.

Почва как замечательный адсорбент, способна поглощать не только растворенные в воде минеральные соли и органические вещества (например, гуминовые кислоты), но и аммиак, кислород, молекулы воды и других веществ. Высокая адсорбционная способность почвы, как нельзя лучше благоприятствует увеличению ее плодородия.

Неоценима и биологическая роль ионного обмена. Достаточно сказать, что явление избирательного ионного обмена лежит в основе целенаправленного усвоения корнями растений минеральных питательных веществ, а также в основе питания клеток и тканей растений и животных.

К природным неорганическим ионитам, обменивающимся катионами, относятся кристаллические силикаты типа цеолитов: шабазит, глауконит и др.; к природным анионитам — некоторые минералы, например, апатит.

Первыми синтетическими ионитами были плавленные и гелеобразные пермутиты — алюмосиликаты, подобные природным цеолитам. Гелеобразные пермутиты сравнительно долго применяли для умягчения воды.

Широкое распространение получили иониты на основе органических смол — синтетические ионообменные смолы.

Иониты широко применяются в пищевой промышленности. При обработке свежего коровьего молока катионообменными смолами получают так называемое ионитное молоко, которое характеризуется уменьшенным содержанием кальция и более равномерным распределением частиц казеина. Такое молоко пригодно даже для кормления грудных детей. При использовании анионообменных смол в производстве сгущенного молока снижается его кислотность и в 3 – 4 раза ускоряется процесс сгущения. С помощью ионитов удаляют катионы железа, меди и марганца из промывной воды, применяемой в производстве сливочного масла; при этом уменьшается окисляемость молочного жира.

На адсорбционных явлениях основан важнейший метод анализа сложных смесей – хроматография.

**Хроматографический анализ** — это физико-химический метод разделения и анализа многокомпонентных смесей, который основан на распределении компонентов между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную.

Разделение компонентов смеси может происходить по различным признакам: по адсорбционной способности, растворимости, по способности к ионному обмену.

По хроматограмме можно сделать вывод о числе компонентов в смеси и об их относительном содержании.

Метод разработал М.С. Цвет в 1903 г. Сущность метода заключается в следующем. Раствор, содержащий несколько веществ, пропускают через слой адсорбента достаточной толщины. Отдельные вещества в растворе обладают различной адсорбируемостью и поэтому располагаются в разных частях адсорбционного слоя. Вещества, обладающие наилучшей адсорбируемостью на данном адсорбенте, задерживаются в верхней части слоя, вещества с меньшей адсорбируемостью опускаются ниже и т.д. Таким путем разделяют сложные смеси на отдельные составные части. Пользуясь методом хроматографического адсорбционного анализа. М.С. Цвет впервые разделил пигмент растительного листа на три части: хлорофилл, ксантофилл и каротин. М.С.

Хроматография широко применяется в промышленности, биологии, медицине и ветеринарии.

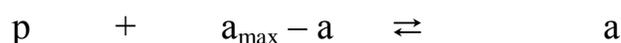
### **5. Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.**

Первое теоретическое уравнение изотермы адсорбции было предложено Ир. Ленгмюром в 1914 г. Оно до сих пор не потеряло своего значения.

При разработке теории мономолекулярной адсорбции газа на твердом адсорбенте И. Ленгмюр исходил из следующих допущений:

- молекулы адсорбата не перемещаются по поверхности, а локализованы на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует лишь с одной молекулой газа; в результате образуется мономолекулярный слой;
- адсорбционные центры энергетически эквивалентны – адсорбция на одном центре не влияет на адсорбцию на других центрах.

Адсорбцию газа на твердом адсорбенте можно рассматривать как квазихимическую реакцию, уравнение которой можно записать так:



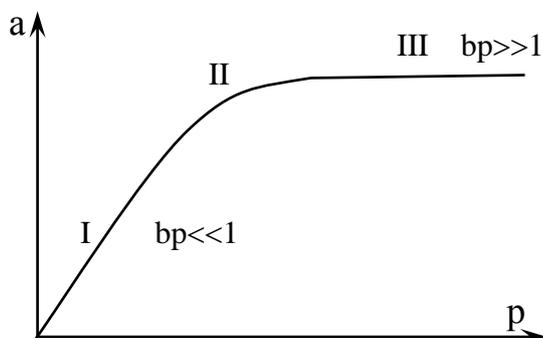
(концентрация молекул в газовой фазе пропорциональна давлению  $p$ , концентрация адсорбционных комплексов равна полному содержанию  $a$ , количество свободных центров –  $(a_{\max} - a)$ , где  $a_{\max}$  – ёмкость монослоя, т.е. количество адсорбционных центров на единице поверхности адсорбента).

Константу адсорбционного равновесия обозначим через  $b$ : 
$$b = \frac{a}{p \cdot (a_{\max} - a)}$$

Решаем уравнение относительно  $a$ :

$$a = a_{\max} \frac{bp}{1 + bp} \quad \text{или} \quad a = a_{\max} \frac{bc}{1 + bc}$$

Выражение называется **уравнением изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра**. Оно хорошо описывает изотерму адсорбции, давая при малых и больших давлениях на графике приблизительно прямолинейные участки, чего не дает уравнение Фрейндлиха.

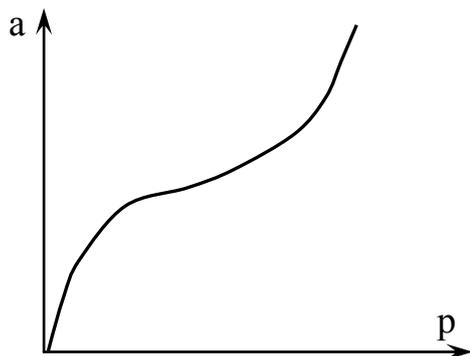


При малых давлениях в знаменателе  $bp \ll 1$  и величиной  $bp$  можно пренебречь. Тогда  $a = a_{\max}bp$ . Уравнение Ленгмюра тождественно уравнению Генри  $a = kp$  и соответствует начальному участку изотермы.

При больших давлениях  $bp \gg 1$  и единицей в знаменателе можно пренебречь, тогда  $a \approx a_{\max}$ , т. е. все активные центры заняты и адсорбция не зависит от давления, что отвечает прямолинейному участку изотермы, параллельному оси абсцисс. Строгое равенство  $a = a_{\max}$  может быть достигнуто только при  $p = \infty$ , следовательно, практически оно никогда не достигается.

Уравнение Ленгмюра, полученное на основании модели локализованной адсорбции газов на поверхности твёрдого тела, достаточно хорошо описывает адсорбцию растворённых веществ на поверхности жидкости.

В реальных случаях адсорбции допущения Ленгмюра не выполняются вполне строго: поверхность твёрдого тела не вполне однородна энергетически и взаимодействие адсорбированных молекул всегда имеет место.



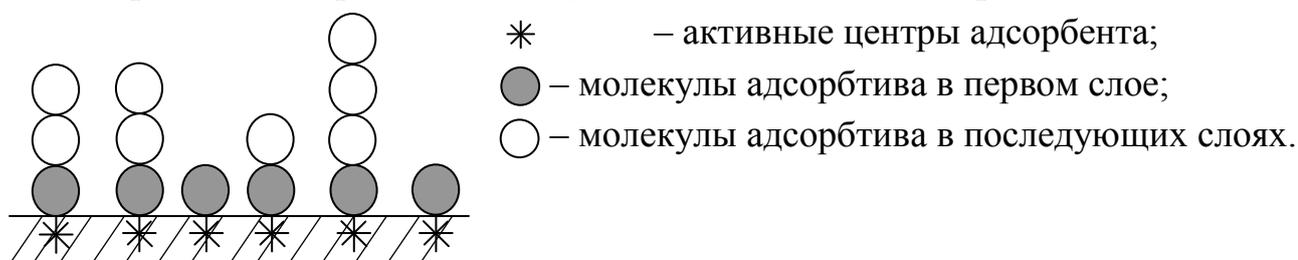
Опыт показывает, что наряду с изотермами адсорбции Ленгмюра встречаются S-образные изотермы, на которых нет участка, параллельного оси давлений. Например, при адсорбции  **$\text{CCl}_4$  на силикагеле**. Изотерма круто поднимается кверху, что указывает на то, что связывание адсорбтива с адсорбентом после образования молекулярного слоя не прекращается.

Брунауэр, Эммет и Теллер (1935 – 40) разработали теорию применительно к адсорбции паров. Эта теория получила название теории БЭТ в соответствии с начальными буквами фамилий авторов.

Теория предполагает, что

каждая молекула первого слоя представляет собой активный центр для дальнейшей адсорбции, что приводит к образованию второго, третьего и т. д. слоев.

При этом построение последующих слоев возможно при незаполненном первом.



На теории БЭТ основан стандартный метод измерения удельной поверхности адсорбентов, катализаторов, порошков и других материалов. Она является весьма полезной теорией физической адсорбции.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что называется адсорбцией и как количественно ее характеризуют?
2. Приведите фундаментальное адсорбционное уравнение и дайте определение избыточной адсорбции.
3. Как связаны между собой избыточная ( $\Gamma$ ) и абсолютная адсорбции ( $a$ )?
4. Чем отличается адсорбция от абсорбции?
5. Какие факторы влияют на адсорбцию газов твердыми адсорбентами? Что такое изотерма адсорбции?
6. Какие положения лежат в основе теории мономолекулярной адсорбции?
7. Чем отличается адсорбция паров на пористых адсорбентах от адсорбции газов?
8. Как влияет на молекулярную адсорбцию из растворов природа растворителя, адсорбента, растворенного вещества?
9. Почему при некоторых пищевых отравлениях рекомендуется принимать таблетки активированного угля?
10. На каком принципе основан хроматографический метод анализа? Каковы преимущества этого метода анализа?

## ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### План:

1. Понятие о дисперсных системах
2. Классификация дисперсных систем
3. Методы получения и очистки дисперсных систем
4. Значение коллоидных систем
5. Строение почвенных коллоидов

### 1. Понятие о дисперсных системах

Реальные тела – объекты живой и неживой природы, материалы, создаваемые и используемые человеком, практически всегда находятся в дисперсном состоянии, т.е. содержат в своём составе малые частицы, тонкие плёнки, мембраны, нити с чётко выраженными поверхностями раздела этих микроскопических фаз. Наука, изучающая свойства вещества в дисперсном состоянии и особенности реальных объектов, обусловленные их дисперсным строением, а также явления на границе раздела фаз, и есть современная коллоидная химия.

Еще в 1845 г. химик **Франческо Сельми**, исследуя свойства различных растворов, заметил, что биологические жидкости — сыворотка и плазма крови, лимфа и другие — резко отличаются по своим свойствам от обычных истинных растворов, и поэтому такие жидкости были им названы **псевдорастворами**.

Дальнейшие исследования в этом направлении, проводившиеся с 1861 г. английским ученым **Томасом Грэмом**, показали, что одни вещества, быстро диффундирующие и проходящие через растительные и животные мембраны, легко кристаллизуются, другие же обладают малой способностью к диффузии, не проходят через мембраны и не кристаллизуются, а образуют аморфные осадки. Первые Грэм назвал **кристаллоидами**, а вторые — **коллоидами** (от греческого слова kolla — клей и eidos — вид) или клееподобными веществами.

В частности, было выявлено, что вещества, способные к образованию аморфных осадков, как, например, альбумин, желатин, гуммиарабик, гидроокиси железа и алюминия и некоторые другие вещества, диффундируют в воде медленно по сравнению со скоростью диффузии таких кристаллических веществ, как поваренная соль, серноокислый магний, тростниковый сахар и др.

Кроме того, у кристаллоидов была обнаружена способность не только быстро диффундировать, но и диализироваться, т. е. проходить через мембраны (стенки бычьего пузыря, целлофан), в противоположность коллоидам, имеющим бóльший

размер частиц и поэтому медленно диффундирующим и не проникающим через мембраны.

На основании сделанных наблюдений Грэм установил, что все вещества могут быть подразделены на кристаллоиды и коллоиды.

Против такого строгого разделения химических веществ возражал профессор Киевского университета И. Г. **Борцов** (1869), который высказал предположение о наличии определенных сходств между указанными веществами, в частности в строении кристаллических решеток. Это положение было затем подтверждено исследованиями русского ученого **Веймарна**, который доказал, что одно и то же вещество в зависимости от условий может проявлять свойства коллоидов или кристаллоидов; так, например, раствор мыла в воде обладает свойствами коллоида, а мыло, растворенное в спирте, проявляет свойства истинных растворов. Точно так же кристаллические соли, например, поваренная соль, растворенная в воде, дает истинный раствор, а в бензоле — коллоидный раствор и т. п.

Д. И. **Менделеев** полагал, что любое вещество, в зависимости от условий и природы среды, может проявлять свойства коллоида.

Таким образом, нет оснований подразделять вещества на два обособленных класса — на кристаллоиды и коллоиды, а можно говорить о коллоидном или кристаллоидном состоянии веществ.

**Коллоидная химия** — наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных и высокомолекулярных систем.

Объектом изучения коллоидной химии являются дисперсные системы.

**Дисперсная система** (лат. disperses – рассыпанный) – это совокупность дисперсной фазы – частиц раздробленного вещества, и дисперсионной среды – среды, в которой распределены частицы.

Признаками объектов коллоидной химии являются **гетерогенность** (многофазность) и **дисперсность** (раздробленность) (Н.П. Песков, 1922 г.)

Степень раздробленности характеризуется линейным размером частиц  $a$ , средним радиусом  $r$ , дисперсность  $D$ , удельной поверхностью  $S_{уд}$ . Дисперсность и размеры частиц обратно пропорциональны:

$$D = \frac{1}{a}, \quad D = \frac{3}{r}$$

Увеличение дисперсности приводит к увеличению удельной поверхности:

$$S = kD,$$

где  $k$  – коэффициент формы частиц.

Для сферических –  $S_{уд} = 6D$

Дисперсность – важный количественный признак, но без гетерогенности не может служить критерием объекта коллоидной химии (истинный раствор).

## 2. Классификация дисперсных систем

В любой области знаний, когда приходится сталкиваться со сложными объектами и явлениями, для облегчения и установления определённых закономерностей целесообразно классифицировать их по тем или иным признакам. Для дисперсных систем в разное время были предложены различные типы классификаций.

**Классификация по дисперсности.** Физические свойства веществ не зависят от размеров тела, но при высокой степени измельчения становятся функцией дисперсности. Например, коллоидные растворы золота предельно высокой дисперсности имеют пурпурный цвет, менее дисперсные – синий, ещё менее – зелёный.

| Группы   | $D, \text{см}^{-1}$ | $a, \text{см}$      | Характеристики дисперсных систем  |
|--|---------------------|---------------------|---|
| Механические смеси, микрогетерогенные, грубодисперсные системы | $10^3 - 10^5$       | $10^{-3} - 10^{-5}$ | Не проходят через бумажные фильтры, быстро оседают (всплывают) в гравитационном поле, не диффундируют, не прозрачны, видимы в обычный микроскоп. (суспензии, взвеси)  |
| Коллоидно-дисперсные системы (ультрамикрогетерогенные)         | $10^5 - 10^7$       | $10^{-5} - 10^{-7}$ | Проходят через бумажные фильтры, но задерживаются ультрафильтрами, животными и растительными мембранами, практически не оседают (не всплывают), слабо диффундируют, прозрачны, обнаруживаются в ультрамикроскоп. (золи) |
| Молекулярно-(ионно-) дисперсные системы                        | $>10^7$             | $<10^{-7}$          | Проходят через все фильтры и мембраны, не оседают (не всплывают), диффундируют, не обнаруживаются в ультрамикроскоп. (истинные растворы)  |

**Классификация по агрегатному состоянию** наиболее распространена и основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды.

| Дисперсионная среда                          | Дисперсная фаза | Тип системы | Примеры   |
|--|-----------------|-------------|---|
| Газ<br>(аэрозоли)                            | 1. Газ          | $G_1/G_2$   | флуктуации смеси газов при высоком давлении, атмосфера Земли    |
|  | 2. Жидкость     | Ж/Г         | туманы, слоистые облака   |
|  | 3. Твёрдое тело | Т/Г         | дымы, пыли, порошки, перистые облака                            |
| Жидкость<br>(лиозоли: гидрозоли, органозоли) | 1. Газ          | Г/Ж         | газированная вода, пены, кислородный коктейль, газовые эмульсии |
|  | 2. Жидкость     | $J_1/J_2$   | эмульсии: сырая нефть, молоко, маргарин, кремы, латексы         |
|  | 3. Твёрдое тело | Т/Ж         | суспензии, взвеси, пасты, краски, золи                          |
| Твёрдое тело<br>(литозоли)                   | 1. Газ          | Г/Т         | пенопласт, пемза, хлеб, цеолиты, силикагель, пенобетон          |
|  | 2. Жидкость     | Ж/Т         | почва, минералы (опал, жемчуг), творог                          |
|  | 3. Твёрдое тело | $T_1/T_2$   | рубиновые стёкла, сплавы, пластмассы, горные породы             |

### Классификация по межфазному взаимодействию.

#### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

##### ЛИОФИЛЬНЫЕ

высокая степень родственности фазы и среды, образуются самопроизвольно, термодинамически устойчивы

##### ЛИОФОБНЫЕ

фаза и среда менее родственны, требуют специальной стабилизации, термодинамически неустойчивы

### Классификация по взаимодействию между частицами дисперсной фазы.

#### ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

##### СВОБОДНОДИСПЕРСНЫЕ

частицы обособлены и участвуют в тепловом броуновском движении, системы текучи, как обычные жидкости и растворы (суспензии, взвеси, золи)

##### СВЯЗНОДИСПЕРСНЫЕ

частицы взаимодействуют, образуя пространственную сетку, система имеет свойства полутвёрдого тела, утрачивает текучесть (студни, пасты, твёрдые пены)

### 3. Методы получения и очистки дисперсных систем

Благодаря тому, что коллоидные растворы занимают по дисперсности промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами, их можно получать двумя принципиально различными методами: дроблением крупных частиц и соединением молекул в агрегаты.

#### 1) Методы диспергирования.

**Диспергирование** – дробление крупных частиц до коллоидной степени дисперсности

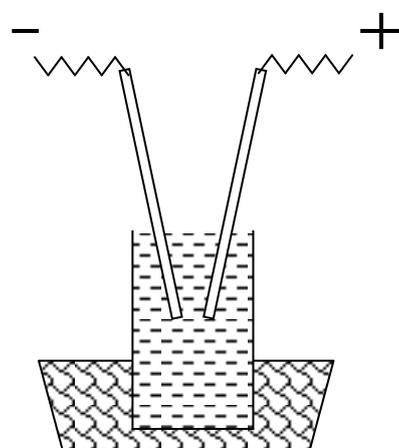
В лабораторных и промышленных условиях процесс истирания, дробления, раздавливания проводят в дробилках, жерновах, мельницах различной конструкции.

К методам **механического** диспергирования относится также дробление под действием ультразвука. Диспергирование происходит в результате чередующихся локальных сжатий и расширений в жидкости при прохождении волны, а также за счёт кавитаций – образование и спадение полостей, заполняемых растворённым в жидкости газом. Таким путём получают органозоли щелочных металлов, гидрозоль серы, графита, гипса. Воздействие ультразвуком применяется при лечении послеоперационных уплотнений, некоторых гинекологических заболеваний.

К методам **химического** диспергирования относится пептизация.

**Пептизация** – это процесс получения золей из студней или рыхлых осадков при действии на них пептизаторов – электролитов или ПАВ.

Пептизатор адсорбируется на поверхности частиц, разъединяет их, что способствует переходу частиц во взвешенное состояние.



Дробление здесь не осуществляется, т.к. частицы уже имеют коллоидную степень дисперсности. Прибавленный электролит играет роль стабилизатора.

**Электрическое** диспергирование широко применяется для получения коллоидных растворов благородных металлов.

Метод Брёдига-Свёдберга основан на образовании вольтовой дуги между электродами из диспергируемого металла, помещёнными в охлаждённую воду. Металл испаряется в вольтовой дуге, а затем конденсируется в холодной жидкости.

Поэтому электрический метод соединяет в себе черты диспергационных и конденсационных методов.

## 2) Методы конденсации.

**Конденсация** – соединение атомов и молекул в агрегаты коллоидной степени дисперсности.

Важнейшие **физические** методы конденсации – конденсация из паров и замена растворителя.

Наглядным примером конденсации из паров является образование тумана в природе в результате резкого охлаждения воздуха. Таким же путём получают маскировочные дымы при охлаждении паров  $P_2O_5$  и  $ZnO$ .

**Метод замены растворителя** основан на пересыщении раствора при переносе вещества из лучшего растворителя в худший.

Так, если насыщенный раствор серы в этиловом спирте влить в большой объём воды, то полученный раствор оказывается уже пересыщенным, т.к. сера плохо растворяется в водно-спиртовой смеси. Это приводит к агрегированию молекул серы с образованием частиц дисперсной фазы. Образование зелей объясняется помутнение духов и одеколona при введении в них воды, помутнение воды при добавлении спиртовых настоек лекарственных трав. Методом замены растворителя получают золи серы, канифоли, фосфора, мышьяка и многих органических веществ.

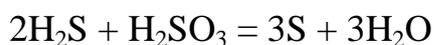
**Химические** методы конденсации основаны на выделении новой фазы в результате химической реакции.

Коллоидные системы можно получить в результате химических реакций почти всех типов: обмена, гидролиза, окислительно-восстановительных и др.

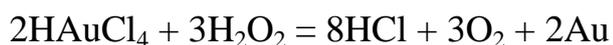
Белый аэрозоль хлорида аммония образуется в результате реакции между газообразными хлороводородом и аммиаком:



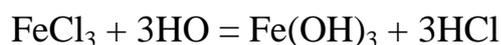
При окислении сероводорода сернистой кислотой образуется бледно-голубой гидрозоль серы:



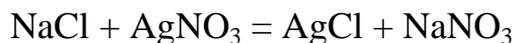
Золь золота из золотохлороводородной кислоты образуется в реакции восстановления:



Золь труднорастворимого гидроксида железа образуется в реакции гидролиза:



Золь хлорида серебра можно получить посредством реакции обмена:

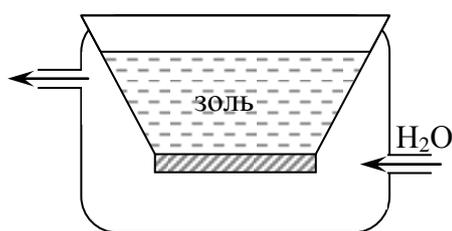


При использовании методов химической конденсации необходимо соблюдать **ряд условий**: концентрации растворов, порядок сливания, скорость сливания, соотношение объёмов, температура, случайные примеси. Все эти факторы оказывают влияние на формирование дисперсной фазы. Оптимальные условия обычно находят опытным путём.

Коллоидные растворы почти при любом способе получения оказываются загрязнёнными примесями истинно растворённых веществ. Это и случайные примеси в исходных материалах, и избыток стабилизатора, и побочные продукты реакций химической конденсации. Примеси, особенно электролиты, сильно понижают устойчивость золь. Поэтому после получения золи обычно очищают. Очищают также и дисперсные системы естественного происхождения – латексы, сырую нефть, вакцины, сыворотки.

Среди методов очистки наиболее распространённым и важным является диализ, разработанный Грэмом.

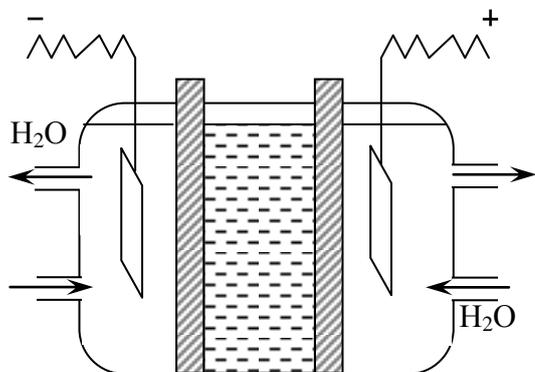
**Диализ** основан на различной способности истинно растворённых и коллоидно растворённых веществ к диффузии и к проникновению через полупроницаемую мембрану с определённой степенью пористости.



Для диализа коллоидный раствор, подлежащий очистке, наливают в сосуд, который отделён мембраной от другого сосуда с чистой дисперсионной средой. В качестве полупроницаемой мембраны применяют целлофан, пергамент, керамику.

В результате диффузии все растворимые молекулярные компоненты удаляются через мембрану во внешний раствор. Необходимый градиент концентрации поддерживается путём смены внешнего растворителя.

В тех случаях, когда примесями являются электролиты, диализ может быть значительно ускорен посредством наложения электрического поля. Этот процесс называется **электродиализом**.

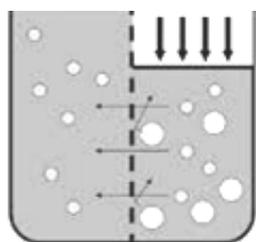


Электродиализатор разделён мембранами на три части. В боковых частях прибора непрерывно циркулирует вода, здесь же помещены электроды. Коллоидный раствор с примесями электролитов наливают в среднюю часть прибора. При пропускании электрического тока ионы электролитов перемещаются к соответствующим электродам и уносятся водой.

Электродиализ осуществляется в промышленности и лабораторной практике. Этим методом очищают от солей белки, клей, красители, дубящие вещества. Вымачивание солёной рыбы в воде, получение лекарственных экстрактов из растительного сырья также являются диализом.

**Ультрафильтрация** – метод очистки коллоидных систем путём продавливания дисперсионной среды вместе с низкомолекулярными примесями через ультрафильтры.

Ультрафильтрами служат мембраны того же типа, что и для диализа. В мешочек из ультрафильтра наливают очищаемый золь или раствор высокомолекулярного вещества. К золю прилагают давление, избыточное по сравнению с атмосферным. Дисперсионную среду обновляют, добавляя к золю чистый растворитель.



Ультрафильтрация используется не только для удаления низкомолекулярных компонентов смеси, но и для концентрирования системы, для разделения веществ с различной молекулярной массой. Этим методом очищают сточные воды, концентрируют биологически активные вещества: белки, ферменты, антибиотики и т.д. Ультрафильтрация получила распространение в клинике для обработки крови. Этот метод применяется для выведения из организма токсических веществ и, если это необходимо, для удаления избытка жидкости (аппарат «искусственная почка»).

#### 4. Значение коллоидных систем

Коллоидные системы широко распространены в природе. Межзвездная материя состоит из газов и пыли, частицы которой имеют коллоидные размеры. По космогоническим представлениям Кейпера, Юри, Фесенкова солнечная система образовалась из газовой-пылевой материи.

Коллоидные системы имеют определяющее значение для метеорологических явлений при образовании горных пород и минералов. Дождь, грозные разряды, облака и туманы – это явления связанные с коллоидными процессами.

Почва является сложнейшей коллоидной системой. Размер и форма частиц почвы, наряду с их природой, определяет водопроницаемость и поглонительную способность почвы, которые влияют на урожайность.

В металлургической промышленности задачей является получение металла с оптимальной микро- и ультрамикроструктурой, что осуществляется путем введения определенных присадок. Состав стали: мартенсит – коллоидный раствор, перлит – микрогетерогенная система.

Керамическое и строительное производство связано с получением концентрированных суспензий из силикатов алюминия (глин). В строительстве используют исходное сырьё и строительные материалы в виде порошков (цемент), твердых пен (пенобетон, пенопласт), эмульсий (лаков, красок), суспензий (известь, цементный раствор) и др. Глины используются также как катализаторы, осушители, осветлители разных жидкостей (например, вина).

Технология получения бумаги, крашения волокон, производства резины и пластмасс, лекарств, косметики, нефтедобычи связаны с коллоидно-химическими процессами.

В энергетике применяют распыление твердого и жидкого топлива в виде аэрозолей при подаче в топку.

Многие пищевые продукты, такие как, молоко, сметана, майонез, масло, зефир, пастила, бульон, желе и т.д. представляют собой коллоидные системы.

Человек – это ходячий коллоид. Мышечные волокна и нервные клетки, клеточные мембраны, волокна, гены, вирусы, кровь – это коллоидные образования.

Особенно большое значение приобретает коллоидная химия для решения задач защиты окружающей среды. Нарушение равновесий в окружающей среде связано как с естественными природными процессами, так и с деятельностью человека. Глубокое знание природы дисперсных систем и сущности процессов, протекающих в них, позволит успешно решать проблему защиты окружающей нас среды.

## **5. Строение почвенных коллоидов**

Все почвенные коллоиды классифицируют на две большие группы: *базоиды* и *ацидоиды*.

**Базоиды** (электроположительные коллоиды) — состоят преимущественно из гидратов оксидов алюминия и железа. Они устойчивы к воздействию слабощелочной среды, но медленно диспергируются в кислой среде.

**Ацидоиды** (электроотрицательные коллоиды) состоят из коллоидов гумуса, глинистых минералов и кремниевой кислоты. Они устойчивы к воздействию слабокислой среды, но диспергируются в щелочной. Содержание ацидоидов в почве обычно преобладает над содержанием базоидов.

Некоторые виды почвенных коллоидов (например, каолинит) изменяют свой знак заряда при достижении рН, соответствующего изоэлектрической точке и являются амфотерными.

Почвенные базоиды и ацидоиды могут взаимодействовать друг с другом, образуя новые более сложного строения минеральные, а также органо-минеральные комплексы.

По отношению к воде коллоиды разделяют на: *гидрофобные* или *суспензоиды*, частички которых окружены тончайшей пленкой воды (например, бентонитовые глины) и *гидрофильные* или *эмульзоиды*, частички которых окружены уже достаточно толстым слоем воды (например, гумусовые кислоты).

Коллоидной степени дисперсности глинистые минералы и кремнеземы относятся к *минеральным почвенным коллоидам*.

Веществами гумусовой и белковой природы, а также остатками различных полисахаридов представлены *органические почвенные коллоиды*. Последние находятся в почве в осажденном состоянии, в виде гелей но, склонны связываться с растворимыми формами поливалентных почвенных катионов. В то же время их пептизация до коллоидной степени дисперсности происходит под влиянием веществ щелочного характера. Ёмкость поглощения у таких гумусовых гелевых композиций в 4 - 5 раз выше таковой, чем у глин.

Устойчивое состояние почвенных коллоидов обуславливается как и у классических коллоидов двумя причинами: электрическим зарядом коллоидной частицы (электрокинетическим потенциалом) и наличием на поверхности частиц диффузного слоя и гидратной оболочки. Одинаковый электрический заряд способствует отталкиванию частиц, а гидратная оболочка — препятствует слипанию при соударениях.

Воздействие почвенных электролитов ведет к коагуляции почвенных коллоидов, что является причиной образования почвенных структурных агрегатов. Гелеобразные органические компоненты почвенных коллоидов при обезвоживании склеиваются с крупными песчаными и пылевидными минеральными частицами, что в свою очередь способствует образованию почвенных структурных агрегатов, от наличия которых и зависит структурность почвы.

Если образовавшиеся гели не растворяются в воде и не пептизируются обратно в золи, то образующиеся при высыхании структурные агрегаты называют водопрочными. Присутствие водопрочных структур особенно характерно для различного типа невыщелоченных черноземов.

На состоянии почвенных коллоидов сказываются изменения в *ППК*. Так при насыщении *ППК* ионами натрия увеличивается заряд частичек и их гидратация, что

способствует диспергированию. Замещение же ионов натрия кальцием (известкование) способствует не только раскислению, но и переходу золь в трехмерного строения гели и образованию водопрочных структур.

Следует отметить, что золи содержатся в почве в очень небольших количествах, однако — это не умаляет их влияния на свойства почвы. Например, заполняя промежутки между крупными частицами почвы, и гидрофобные, и гидрофильные золи сильно снижают водо- и воздухопроницаемость почвенного горизонта, что, безусловно, самым отрицательным образом сказывается и на почвенном плодородии.

Умение будущими агрономами-почвоведом целенаправленно осуществлять процесс регулирования соотношения в почвенных горизонтах систем золь : гель и золь : крупные дисперсии минералов — очень важное условие сознательного управления качеством и плодородием почвенного горизонта а, следовательно, и продуктивностью выращиваемых сельскохозяйственных культур.

### **Вопросы для самоконтроля**

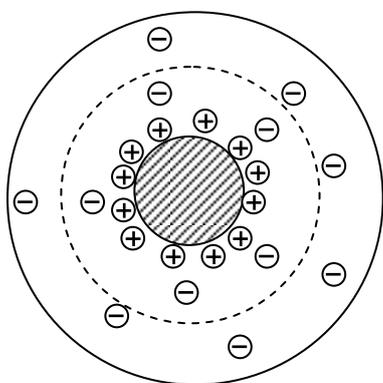
1. Что называется дисперсной системой, дисперсной фазой, дисперсионной средой?
2. Какие признаки характерны для дисперсных систем?
3. Как связана дисперсность с размером частиц?
4. Что такое удельная поверхность и как она изменяется с увеличением дисперсности?
5. Какие дисперсные системы относятся к коллоидным?
6. Может ли существовать золь этанола в водной среде?
7. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?
8. Какими методами получают коллоидные системы?
9. Какими методами коллоидные растворы очищают от примесей электролитов?
10. От какого электролита надо освободить диализом золь гидроксида железа (III) при получении его гидролизом соли?

## ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### План:

1. Строение мицеллы. Современные представления о двойном электрическом слое (ДЭС).
2. Электрокинетические явления и их практическое значение.
3. Виды устойчивости. Термодинамический и кинетический факторы агрегативной устойчивости.
4. Физическая и химическая коагуляция. Коагуляция электролитами.

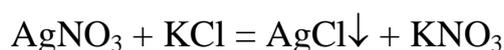
### 1. Строение мицеллы. Современные представления о двойном электрическом слое (ДЭС).



Любая коллоидная система состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. Дисперсной фазой являются твёрдые частицы коллоидной дисперсности. Основную часть мицеллы составляет кристаллическое ядро, состоящее из большого числа молекул нерастворимого в воде вещества. На поверхности ядра адсорбируются ионы стабилизатора (n), находящиеся в растворе в избытке. Они способны достраивать кристаллическую структуру ядра и определяют знак заряда его поверхности. Это потенциалопределяющие ионы (ПОИ).

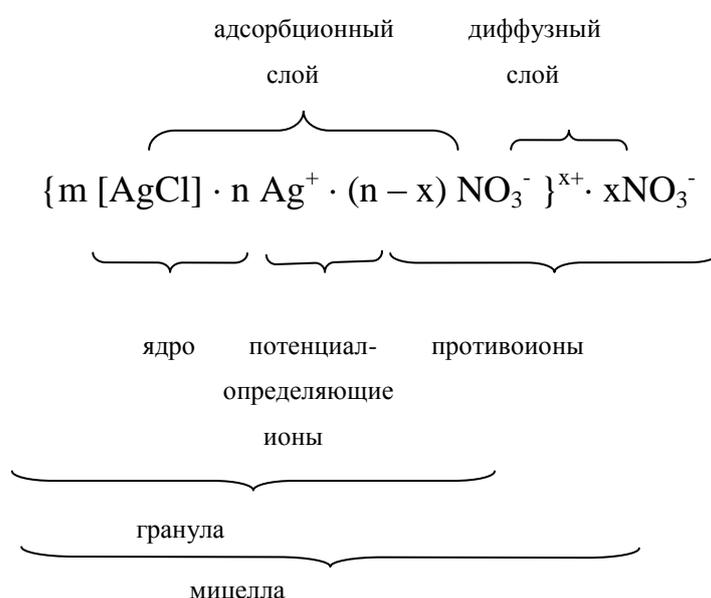
К заряженной поверхности под действием электростатических сил притягиваются ионы противоположного знака, также находящиеся в растворе в избытке – противоионы. Часть этих ионов (n-x) образует с потенциалопределяющими ионами адсорбционный слой. Ядро с адсорбционным слоем образуют гранулу, заряд которой соответствует знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Остальные противоионы (x) расположены в дисперсионной среде и образуют диффузный слой. В целом заряженная поверхность притягивает к себе противоионы в таком количестве, что заряды компенсируются. В целом частица, называемая мицеллой, электронейтральна.

Рассмотрим строение коллоидной частицы на примере коллоидного раствора  $\text{AgCl}$ , приготовленного из растворов нитрата серебра и хлорида калия при избытке  $\text{AgNO}_3$  (стабилизатор).

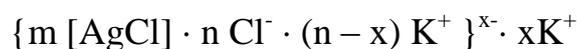


Твёрдая частица – ядро – образована кристаллами  $m[\text{AgCl}]$ . Поверхность ядра адсорбирует из раствора ионы  $\text{Ag}^+$ , находящиеся в растворе в избытке и способные достраивать кристаллическую структуру ядра. Это потенциалоопределяющие ионы, их количество обозначается  $n$ .

К заряженному слою потенциалоопределяющих ионов притягиваются противоионы  $\text{NO}_3^-$ , также находящиеся в растворе в избытке, формируя двойной электрический слой. Часть противоионов ( $n - x$ ) находится в адсорбционном слое, остальная часть противоионов ( $x$ ) находится в диффузном слое. Ядро и адсорбционный слой образуют гранулу, которая выделяется фигурными скобками  $\{ \}$ . В целом частица называется мицеллой.



При избытке хлорида калия получается мицелла другого строения:



Первые представления о строении ДЭС были сформулированы Гельмгольцем (1879), развиты Гуи (1910), Чэпменом (1913) и Штерном (1924).

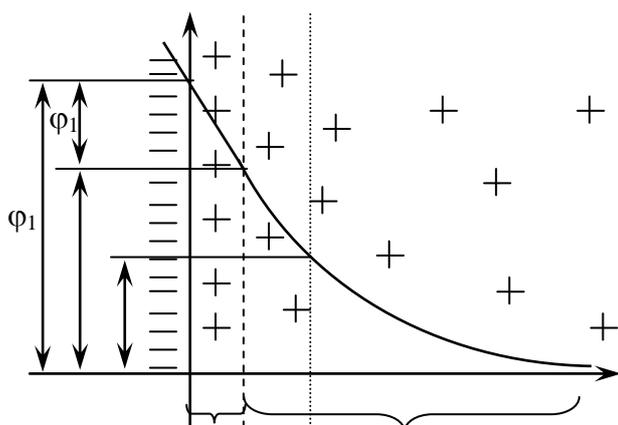
Согласно современным представлениям ДЭС состоит из достаточно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы потенциалоопределяющих ионов и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов — противоионов, находящихся в дисперсионной среде.

Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными факторами: тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объему жидкой фазы, а силы электростатического притяжения,

наоборот, стремятся удерживать их вблизи поверхности раздела фаз. В результате действия этих двух факторов устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной поверхности. Необходимо также учитывать возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью дисперсной фазы.

Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с поверхностью дисперсной фазы.

Потенциалопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют адсорбционный слой. Оставшаяся часть противоионов образует диффузионный слой с убывающей концентрацией.



Потенциалопределяющие ионы создают на дисперсной фазе электрический заряд. Противоположный по знаку заряд сосредоточен в дисперсионной среде. Разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой – электротермодинамический потенциал  $\phi_0$  – определяется свойствами данной дисперсной системы. По мере удаления от межфазной границы его значение

уменьшается.

Как известно из гидродинамики, движение твердой и жидкой фаз относительно друг друга происходит не на границе раздела фаз, а на некотором расстоянии от границы.

*Место разрыва ДЭС при перемещении твёрдой и жидкой фазы относительно друг друга называется границей скольжения. Скачок потенциала на поверхности скольжения называется электрокинетическим потенциалом или  $\zeta$ -потенциалом (дзета).*

Электрокинетический потенциал — часть термодинамического. Его значение определяется толщиной диффузного слоя. При сжатии диффузного слоя, например, вследствие увеличения концентрации электролитов в дисперсионной среде, часть противоионов переходит за поверхность скольжения в адсорбционный слой. Электротермодинамический потенциал  $\phi$  при этом не изменяется, а  $\zeta$ -потенциал уменьшается по абсолютному значению. При наличии многозарядных противоионов с ростом концентрации электролита дзета-потенциал не только уменьшается, но может изменить знак и происходит перезарядка коллоидных частиц.

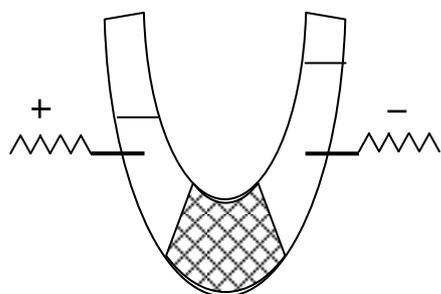
Электрокинетический потенциал зависит от температуры. С ростом температуры адсорбция уменьшается вследствие десорбции потенциалопределяющих ионов. Этот процесс приводит к уменьшению электротермодинамического потенциала

φ и, следовательно, его составляющей части — электрокинетического потенциала ζ.

## 2. Электрокинетические явления и их практическое значение

Наличие на поверхности частиц дисперсной фазы двойного электрического слоя обуславливает своеобразие их свойств, и прежде всего возникновение так называемых электрокинетических явлений.

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом в 1808 году при исследовании электролиза воды.

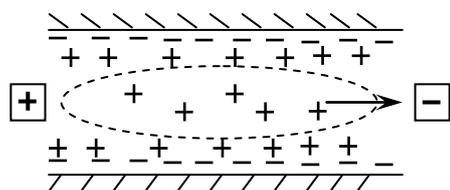


Для предотвращения взаимодействия продуктов электролиза он разделил катодное и анодное пространство в U-образной трубке диафрагмой из толчёного кварцевого песка и заполнил оба колена трубки сильно разбавленным раствором электролита.

При наложении электрического поля он обнаружил движение жидкости в сторону катода.

Это привело к изменению уровня жидкости в сообщающихся сосудах. Вода в катодной части будет подниматься до тех пор, пока перенос жидкости не компенсируется гидростатическим давлением.

*Явление перемещения жидкости в капиллярно-пористых телах под действием электрического поля называется электроосмосом.*



Причину электроосмоса легко объяснить с точки зрения строения мицеллы. Поверхность кварца адсорбирует  $\text{OH}^-$  - ионы, противоионами являются протоны водорода. Противоионы диффузного слоя перемещаются к катоду и увлекают за собой молекулы воды.

Скорость движения дисперсионной среды зависит при прочих равных условиях от величины ζ-потенциала. Зависимость выражается уравнением Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi V}{DI},$$

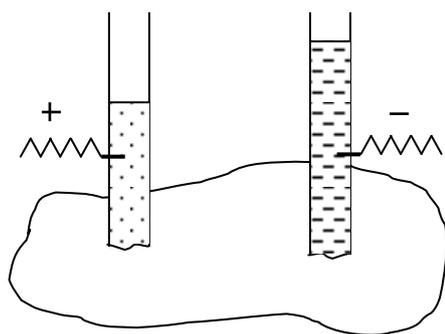
где η - вязкость среды, χ - её удельная электропроводность, V – объёмная скорость жидкости (объём, переносимый в единицу времени), D – диэлектрическая проницаемость жидкости, I – сила тока.

Электроосмос находит в настоящее время широкое практическое применение: для обезвоживания мелкодисперсных грунтов (глин, ила, торфа) при возведении гидротехнических сооружений, прокладке транспортных магистралей для предотвращения оползней, водопонижении, осушении заболоченной местности.

Для высушивания древесины, идущей па изготовление мебели, на воздухе потребуются месяцы, а то и годы. При помощи олектроосмоса, обезвоживание древесины можно сократить до нескольких десятков часов.

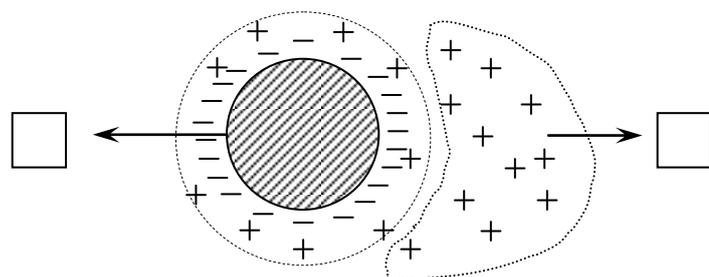
Далее Рейсс поставил следующий опыт. Он погрузил во влажную глину две

стеклянные трубки, заполнил их водой, в трубки ввел электроды и подал на них постоянное напряжение. Он обнаружил, что вода перемещается к отрицательному электроду (как в предыдущем опыте), и одновременно частицы глины перемещаются к положительному электроду (вода в трубке с положительным электродом мутнела, в то время как в другой трубке оставалась прозрачной). Это явление получило название электрофореза.



электрического поля.

**Электрофорез** — это явление переноса частиц дисперсной фазы под действием внешнего



При наложении внешней разности потенциалов на поверхности частиц глины происходит разрыв ДЭС по плоскости скольжения, противоионы диффузного слоя перемещаются к отрицательному электроду. В результате частица приобретает

отрицательный заряд и перемещается к противоположному электроду.

Электрокинетическая скорость прямо пропорциональна величине приложенного напряжения и величине  $\zeta$ -потенциала:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{DH},$$

где  $U$  – электрофоретическая скорость,  $\eta$  – вязкость среды,  $H$  – напряжённость поля,  $D$  – диэлектрическая проницаемость среды.

Электрофоретический анализ используют для исследования сыворотки крови, смесей белков, нуклеиновых кислот и т. д.

В производстве фарфора электрофорезом очищают каолин от примесей, электрофоретически из латексов (эмульсии каучука) наносят каучук на ткани (прорезиненные) и поверхность металлических предметов — с целью защиты от коррозии подобно гальваническому нанесению металлических покрытий. На таком же принципе основана окраска крупных деталей в электростатическом поле, нанесение эмали на поверхность металлических изделий.

Электрофоретически удаляют эмульгированную воду из сырой нефти. Так называемый метод электроочистки широко используют для удаления дыма из топочных газов и пыли из воздуха, например, в цементной промышленности. В этом случае воздух или газ, подлежащий очистке, пропускают через камеру, в которой воздух, благодаря высокому напряжению, ионизируется. Ионы адсорбируются на поверхности частиц пыли и сообщают им заряд, противоположный заряду стенки камеры, на которой пыль и оседает.

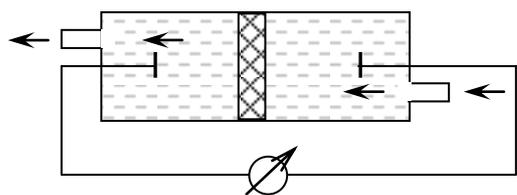
На основе перемещения пигментов в клетках панелей работают электрофорезные дисплеи спортивных табло. Электрофорез заставляет двигаться заряженные частицы дисперсной фазы в направлении силовых линий электрического поля.

В качестве медицинской процедуры электрофорез применяют для транспорта лекарственных веществ через биологические мембраны. На кощу пациента накладывают тампон, смоченный раствором лекарственного препарата, а сверху — электроды, к которым приложен низкий, безопасный для организма потенциал. Молекулы лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма; в результате уменьшаются боли, улучшается кровообращение, ликвидируются воспалительные процессы, восстанавливаются поврежденные ткани.

Таким образом, при наличии неподвижной капиллярно-пористой перегородки под действием постоянного электрического поля передвигается дисперсионная среда (электроосмос) и дисперсная фаза (электрофорез).

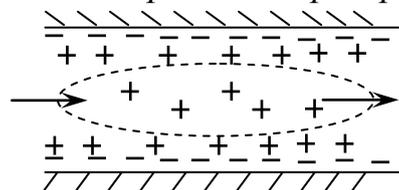
Было естественным предположить возможность осуществления противоположных процессов, т. е. получить разность потенциалов на капиллярно-пористой перегородке при движении через нее дисперсионной среды или частиц дисперсной фазы.

В 1859 году Квинке удалось получить эффект, противоположный электроосмосу, а именно: при протекании под некоторым давлением воды через пористую керамическую диафрагму по пути движения жидкости возникает разность потенциалов, пропорциональная давлению, под которым протекает жидкость. Квинке также наблюдал возникновение разности потенциалов при течении воды и водных растворов через разнообразные пористые материалы — глина, дерево, песок, графит.



Эта разность потенциалов получила название потенциала течения.

**Потенциал течения** — это явление возникновения разности потенциалов на электродах, расположенных по обеим сторонам неподвижной капиллярно-пористой перегородки при продавливании через нее жидкости.



Продавливаемая через капилляр жидкость увлекает за собой ионы диффузного слоя и оказывается носителем конвекционного поверхностного электрического тока. На концах капилляра возникает разность потенциалов, которая вызывает встречный поток ионов противоположного заряда. Потенциал течения пропорционален перепаду давления:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta I_s \chi}{DP},$$

где  $I_s$  — ток течения,  $\eta$  — вязкость среды,  $\chi$  — удельная электропроводность,  $P$  — перепад давления на концах капилляра,  $D$  — диэлектрическая проницаемость среды.

При движении крови по кровеносной системе возникает потенциал течения (0,001

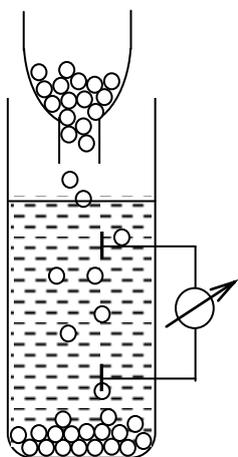
– 0,002 В), имеющий важное биологическое значение. Одна из волн, наблюдаемых на электрокардиограммах, обусловлена этим потенциалом.

Потенциал течения может быть причиной искрового разряда и даже взрыва при транспортировании нефти по трубопроводам в случае их плохого заземления. Нефть относится к сложной дисперсной системе, в дисперсионной среде которой могут находиться жидкие, твердые и газообразные включения дисперсной фазы. По этой причине наливать бензин в полиэтиленовую емкость крайне опасно. При опорожнении канистры возникает потенциал течения, который может вызвать искру и воспламенить бензин.

На принципе потенциала течения основана работа некоторых датчиков, регистрирующих сейсмические колебания и взрывы, в том числе и в результате подземных испытаний ядерных зарядов. При прохождении ударной волны в датчике возникает давление  $P$ . Оно заставляет течь жидкость, заряд которой после усиления регистрируется измерительной системой.

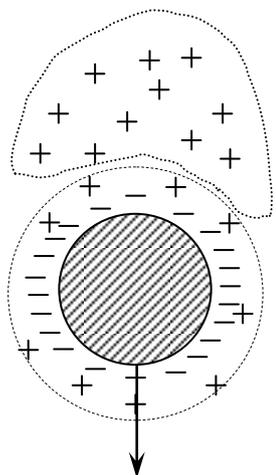
При протекании природных вод в земной коре через грунты и горные породы возникают потенциалы течения, что используется при разведке полезных ископаемых.

В 1878 г. Дорн открыл явление, обратное электрофорезу – возникновение электродвижущей силы по пути механического передвижения твердых частиц в жидкости. Он наблюдал э.д.с., возникающую между двумя одинаковыми электродами, расположенными на различных высотах цилиндра при падении в воде стеклянных бус или крупинок песка. Частицы дисперсной фазы под действием гравитации оседают; этот процесс называют седиментацией. Частицы несут избыточный отрицательный заряд, который фиксируется гальванометром.



Возникающая разность потенциалов в этом случае получила название потенциала седиментации, или потенциала оседания (эффект Дорна).

**Потенциал седиментации** — это явление возникновения потенциалов на электродах, расположенных на разной высоте в сосуде, в котором происходит оседание частиц дисперсной фазы.



В процессе осаждения частиц в гравитационном поле ионы диффузного слоя по причине молекулярного трения отстают от движущихся частиц, т.е. осаждаются не электронейтральные, а заряженные частицы. Создаётся ток оседания.

Потенциал оседания описывается уравнением:

$$\zeta = \frac{3\eta\chi H}{Dr^3(\rho - \rho_0)gc},$$

где  $H$  – напряжённость поля,  $r$  – радиус частиц,  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды,  $c$  – частичная концентрация,  $g$  – ускорение свободного падения.

Потенциалы оседания представляют большой практический интерес, т.к. являются причиной грозových разрядов в атмосфере. При отмывке цистерн и резервуаров нефтеналивных судов струями воды от топлива образуются эмульсии, при отстаивании которых капли нефти всплывают, возникает разность потенциалов. Это может оказаться причиной пожаров и взрывов.

*Перемещение дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля или возникновение разности потенциалов при перемещении дисперсной и дисперсионной среды друг относительно друга называют электрокинетическими явлениями.*

Особенность первой группы электрокинетических явлений – электроосмоса и электрофореза – состоит в том, что электрокинетический потенциал как свидетельство ДЭС обнаруживается при движении дисперсной фазы или дисперсионной среды. Ко второй группе электрокинетических явлений относятся потенциал седиментации и потенциал течения. Для этих явлений первичным становится движение дисперсной фазы или дисперсионной среды, а вторичным — возникновение избыточного электрического заряда.

### **3. Виды устойчивости. Термодинамический и кинетический факторы агрегативной устойчивости**

Коллоидные системы, особенно высокодисперсные, обладают сильно развитой поверхностью и избыточной поверхностной энергией. Это обуславливает главную особенность дисперсных систем – их термодинамическую нестабильность и возможность протекания в них процессов, ведущих к понижению поверхностной энергии и насыщению поверхностных сил. Это достигается уменьшением дисперсности – укрупнением частиц при их слиянии. Нарушение устойчивости в результате процессов укрупнения частиц ведёт к изменению строения и свойств дисперсной системы и в конечном счёте к их разрушению – разделению на макроскопические фазы.

Проблема устойчивости дисперсных систем является одной из важнейших в коллоидной химии. Она имеет большое значение во многих процессах, протекающих в природе и используемых в промышленности. Управление устойчивостью всевозможных дисперсных систем лежит в основе многих технологических процессов. Одна из важнейших задач заключается в сохранении устойчивого состояния суспензий, эмульсий и других объектов, проходящих в процессе переработки через сложные системы производственных агрегатов. Это необходимо при получении различных покрытий, связующих материалов, лекарственных препаратов, продуктов питания, таких как кремы, пасты, пюре, маргарин, майонез. В ряде случаев в основе производственных процессов лежит нарушение устойчивости дисперсных систем:

обезвоживание и обессоливание природной нефти, очистка промышленных выбросов, сбивание масла, отбивание масла и т.д.

*Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды и характера взаимодействия между частицами.*

Н.П. Песков в 1920 г. предложил различать два вида устойчивости дисперсных систем: седиментационную (кинетическую) и агрегативную.

**Седиментационная** или **кинетическая устойчивость** позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, то есть противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц. Условиями этой устойчивости являются высокая дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении.

Некоторые золи могут существовать без видимых изменений длительное время – золь золота, приготовленный Фарадеем более 100 лет назад, до сих пор. Другие дисперсные системы, например молоко, с течением времени разрушаются с образованием макрофаз.

*Системы, в которых скорость седиментации настолько мала, что ею можно пренебречь, называются **кинетически устойчивыми**.*

**Агрегативная устойчивость** дисперсных систем – это способность противостоять агрегации частиц.

Дисперсные системы делят на два класса:

1) **термодинамически устойчивые (лиофильные)** коллоиды, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМВ). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса системы уменьшается ( $\Delta G < 0$ );

2) **термодинамически неустойчивые (лиофобные)** системы (золи, суспензии, эмульсии). Для них  $\Delta G > 0$ .

Существует понятие **конденсационной (фазовой) устойчивости**. Здесь имеется в виду *структура и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы*.

Конденсационно устойчивые системы образуют прочные агрегаты (локкулы) или рыхлые осадки, в которых частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые длительное время. Этому способствуют прослойки дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы. Агрегаты с такой структурой при определенных условиях могут подвергаться пептизации.

Конденсационно неустойчивые системы характеризуются образованием агрегатов с прочной структурой. К этому приводят фазовые контакты частиц друг с другом, процессы кристаллизации. Такие структуры необратимы.

Процессами разрушения дисперсных систем, приводящими к уменьшению свободной поверхностной энергии межфазных границ, служат **изотермическая перегонка** вещества от малых частиц к более крупным, **коалесценция** (слияние частиц) и **коагуляция** (агрегирование частиц при их слипании).

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяются на термодинамические и кинетические.

### **К термодинамическим факторам относятся:**

1. **Электростатический** – способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении потенциала поверхности частиц ( $\varphi$ ) и особенно электрокинетического ( $\zeta$ ) потенциала.

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была разработана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау в Советском Союзе (1935-1941 г.), Э. Фервеем и Я. Овербеком в Голландии (1941 г.) и носит название ДЛФО. Согласно этой теории, *между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания*. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, то есть коагуляцию.

Энергия притяжения обусловлена силами Ван-дер-Ваальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами. Силы отталкивания носят электростатический характер. Они проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются. Так как слагаемые расклинивающего давления имеют разные знаки ( $U_{\text{отт}} > 0$ ,  $U_{\text{пр}} < 0$ ), то знак суммарного расклинивающего давления зависит от преобладания какого-то из взаимодействий.

2. **Адсорбционно-сольватный** – приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела.

3. **Энтропийный** – является дополнительным к двум первым факторам и действует в высокодисперсных системах, частицы дисперсной фазы которых участвуют в броуновском движении; способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

**К кинетическим факторам** устойчивости, снижающим скорость агрегации частиц дисперсной фазы, **относятся:**

1. **Структурно-механический** – связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению. Ионы ДЭС сольватированы и создают вокруг

ядра ионно-сольватную оболочку. Толщина её зависит от распределения ионов ДЭС: чем больше противоионов находится в диффузном слое, тем больше и толщина сольватной оболочки и тем стабильнее соответствующий гидрозоль. Сжатие ДЭС уменьшает степень сольватации ионов и при столкновении частиц происходит их слипание.

2. **Гидродинамический** – снижает скорость агрегации из-за изменения вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

#### 4. Физическая и химическая коагуляция. Коагуляция электролитами.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

1) изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания). Замораживание мяса приводит к разрушению его коллоидных систем. При низких температурах копчения происходит коагуляция частиц коптильного дыма. Тепловая обработка мяса и яйца также приводит к коагуляции с последующей денатурацией.

2) механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам). Отбивание мяса, центрифугирование, сбивание при получении сливок, сливочного масла

3) действие света, различного рода излучений, электрических разрядов.

4) влияние ультразвука, электрического тока, магнитного поля (используется в пылеулавливающих аппаратах в шахтах, при вскрышных работах).

5) глубокий диализ.

6) воздействие электролитов – самый важный фактор.

Коагуляция золь электролитами подчиняется определенным закономерностям.

1. *Порогом коагуляции* называется минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию.

$$\gamma = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл}}{V_{эл} + V_з}$$

$\gamma$  - порог коагуляции (моль/м<sup>3</sup> или ммоль/л),

$V_{эл}$ - объём прилитого электролита (м<sup>3</sup>),  $V_з$ - объём коагулирующего золя (м<sup>3</sup>),

$C_{эл}$  - молярная концентрация эквивалента электролита (моль/м<sup>3</sup>).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью электролита*:

$$p = \frac{1}{\gamma} \quad \gamma = \frac{n}{V_{эл}} + V_з$$

$n$  - количество ионов-коагуляторов (моль).

2. Г.Шульце (1882) обнаружил следующую закономерность: коагулирующая способность иона – коагулятора возрастает с увеличением его заряда. М.Гарди (1900) нашел, что заряд коагулирующего иона противоположен заряду коллоидной частицы. Известно *правило Шульце-Гарди*, или *правило значности*:

коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

Для отрицательного золя  $As_2S_3$   $\{m[As_2S_3] nS^{2-} 2(n-x)H^+\}^{2x-2x}H^+$

в электролитах  $KCl$ ,  $BaSO_4$ ,  $AlCl_3$  коагуляцию вызывают катионы, причём коагулирующая способность катионов  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  выражается соотношением

$$P_{K^+} : P_{Ba^{2+}} : P_{Al^{3+}} = 1 : 72 : 540$$

Это правило носит приближенный характер, так как некоторые органические однозарядные основания (катионы морфина) обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные ионы. Органические ионы обладают большей адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть ДЭС коллоидных частиц.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

В ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации. Это можно объяснить тем, что развитая гидратная оболочка значительно увеличивает общий радиус иона и препятствует его вхождению в адсорбционный слой. Ионы щелочных металлов по их порогам коагуляции располагаются в следующий ряд:

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ . Для ионов щелочно-земельных металлов лиотропный ряд проявляется не так закономерно:

$Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Mg^{2+}$ . Анионы тоже можно расположить в лиотропный ряд:  
 $Cl^- > Br^- > I^- > CNS^-$ .

4. Ход коагуляции 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 изменения скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения. Кинетика быстрой коагуляции лиофобных коллоидных систем подчиняется теории М. Смолуховского.

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал коллоидных частиц и коагуляция наступает при его определенном значении – *критическом потенциале* (0,03 В).

6. Коагуляция зелей смесями электролитов. При применении смеси электролитов возможны следующие явления: аддитивность, синергизм и антагонизм электролитов.

**Аддитивное действие** – это независимое действие в смеси по правилу сложения ионов, обладающих одинаковой зарядностью и близкой степенью гидратации.

Электролиты, находясь в смеси, действуют каждый соответственно своей коагулирующей способности и их коагулирующее действие суммируется. Аддитивное действие оказывают смесь хлорида калия и нитрата калия, смесь хлорида калия и хлорида натрия:

$$\gamma = \frac{1}{2}\gamma \text{ NaCl} + \frac{1}{2}\gamma \text{ KCl}$$

Антагонизмом электролитов называют явление, при котором для быстрой коагуляции требуется смеси электролитов больше, чем для каждого из них в отдельности.

**Антагонизм** – это способность одного иона понижать коагулирующую силу другого иона.

Антагонизм наблюдается при коагуляции золя иодида серебра смесями нитрата алюминия и сульфата калия, нитрата титана (IV) и сульфата натрия, хлоридов лития и магния:

$$\gamma = \frac{1}{4}\gamma \text{ LiCl} + 2\gamma \text{ MgCl}_2$$

**Синергизм электролитов** проявляется во взаимном усилении коагулирующей способности ионов.

$$\gamma = \frac{1}{5}\gamma \text{ LiCl} + \frac{1}{3}\gamma \text{ CsCl}$$

**Взаимная коагуляция зелей** наблюдается при смешении двух коллоидов с разноименными знаками зарядов частиц.

Положительно заряженную частицу золя гидроксида железа (III) рассматривают по отношению к отрицательной частице золя сульфида мышьяка как ион-коагулятор, прибавление которого снижает  $\zeta$ -потенциал частиц золя сульфида мышьяка. Золи должны быть взяты в количественном соотношении, которое обеспечивало бы более менее полную нейтрализацию заряда частиц.

Коагуляция разнородных зелей лежит в основе почвообразовательного процесса, с ее протеканием связаны процессы водоочистки.

Устойчивость лиофобных золей против коагуляции возрастает в присутствии ВМВ: белков, полисахаридов. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и неподчинении правилу Шульце-Гарди.

*Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают защитным числом, равным числу миллиграммов сухого ВМВ, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10-процентного раствора хлорида натрия.*

В зависимости от природы золя защитное число называют «**золотым**», если оно относится к золю золота, «**серебряным**» – для золя серебра. Чем больше величина защитного числа, тем слабее защитное действие данного ВМВ.

Наиболее сильным защитным действием обладают белки: желатин, казеинат натрия (защитные числа 0,01 – 0,1), а более слабым – крахмал, декстрин, сапонины (защитные числа 20-45).

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМВ адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционные сольватные слои, которые повышают гидрофильность коллоидных частиц. Вследствие этого усиливается взаимодействие частица – растворитель. Сольватные слои обеспечивают большое расклинивающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМВ образуются гелеобразные структуры, обладающие повышенной прочностью и упругостью (это относится, например, к желатину).

Коллоидная защита имеет большое значение в биологии, в производстве лекарств, косметических средств. Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, золей серебра, золота. Белки крови защищают капельки жира, холестерин от коагуляции. Ослабление защитных функций белков крови приводит к отложению холестерина на стенках сосудов, образованию камней в почках, печени.

Путем введения в вино защитных коллоидов добиваются значительного удлинения сроков хранения вин без потери ими прозрачности. На явлении защиты основано придание пенистости пиву. В кондитерском производстве в целях предотвращения образования крупных кристаллов сахара и льда при приготовлении мороженого широко применяется желатин.

Практическое значение коагуляции

В сахарной промышленности коагуляционные процессы используются при очистке сока сахарной свеклы – диффузионного сока.

При молочнокислом брожении лактозы в производстве творога, сыра, кефира происходит кислотная коагуляция казеиновых фракций молока.

Коагуляционные процессы протекают в речных водах. В речной воде содержатся коллоидные частицы ила, глины или почвы. При смешивании речной воды с соленой морской водой (при впадении рек в море) начинается коагуляция этих частиц. Уменьшение скорости течения воды способствует оседанию агрегатов коллоидных частиц в устье рек, образуя мели и острова.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, поступающей в водопроводную сеть. Для этого в воду добавляют сульфаты алюминия и железа, которые, являясь хорошими коагулянтами, кроме того, гидролизуются с образованием золь гидроксидов. Частицы этих солей заряжены противоположно коллоидным частицам, присутствующим в воде. Золи, частицы которых имеют разноименные заряды, вызывают гетерокоагуляцию и осаждаются. В сточных водах производств содержатся эмульсии нефтепродуктов, которые разрушают обработкой солями щелочноземельных металлов.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Какие явления называются электрокинетическими? Приведите примеры практического использования этих явлений.
2. Какое строение имеет двойной электрический слой и чем отличаются поверхностный и электрокинетический потенциалы?
3. Каково строение мицеллы и какие ее части движутся к электродам при электрофорезе?
4. Какова основная причина агрегативной устойчивости гидрофобных золь?
5. От чего зависит седиментационная устойчивость дисперсных систем?
6. Что такое коагуляция и какие факторы ее вызывают?
7. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием и как коагулирующая способность связана с зарядом ионов?
8. Есть ли взаимосвязь между порогом коагуляции и коагулирующим действием электролита?
9. Каково практическое значение коагуляционных процессов?

## МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

### План:

1. Броуновское движение.
2. Диффузия в коллоидных системах.
3. Седиментация и седиментационный анализ.
4. Осмотические явления в дисперсных системах.
5. Рассеяние света дисперсными системами.
6. Оптические методы исследования дисперсных систем.

На заре развития коллоидной химии считалось, что коллоидным растворам не присущи явления диффузии и осмоса. Грэм и его современники считали это одним из отличительных признаков коллоидов. Однако использование более точных методов исследования показало, что это не так. Изобретение ультрамикроскопа сделало возможным наблюдать движение коллоидных частиц непосредственно. Удалось вывести основные законы, общие для молекул и коллоидных частиц. Экспериментальное их подтверждение явилось на рубеже XIX – XX вв. триумфом молекулярно-кинетической теории. Эта теория, разработанная в начале XX в. А. Эйнштейном, изучает законы самопроизвольного движения молекул в жидкостях и газах, имела большое значение, поскольку явилась прямым доказательством существования молекул. Экспериментальные факты, на которых базировалась теория, в значительной степени связаны с броуновским движением, долгое время остававшимся загадкой.

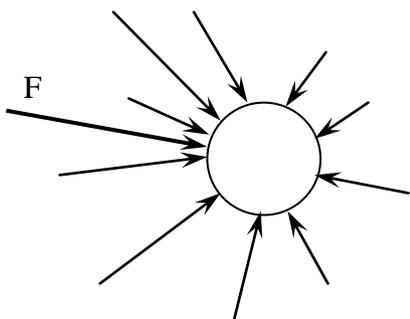
**1. Броуновское движение** открыл в 1827 г. английский ботаник Р. Броун. Рассматривая под микроскопом водную суспензию цветочной пыльцы, он обнаружил, что частицы непрерывно двигаются в поле зрения. Некоторые исследователи объясняли обнаруженное Броуном движение жизнедеятельностью пыльцы, однако позднее оказалось, что броуновское движение свойственно всем суспензиям, в том числе и суспензиям неорганических веществ.

*Броуновское движение — это непрерывное беспорядочное движение частиц микроскопических и коллоидных размеров, не затухающее во времени. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды.*

Объяснение этого явления долгое время связывали с внешними причинами — нарушением механического равновесия, температурных условий и т. д. Только в 1905

г. А. Эйнштейн и польский учёный М. Смолуховский предположили, что *броуновское движение является следствием теплового движения*, и на основе законов статистической механики дали точную количественную теорию этого явления. Эта точка зрения была затем экспериментально доказана Перреном, Сведбергом и другими исследователями.

Теперь точно установлено, что броуновское движение обусловлено столкновениями молекул среды, находящимися в непрерывном тепловом движении, с взвешенными в ней частицами микроскопических или коллоидных размеров. *Частица дисперсной фазы со всех сторон испытывает воздействие молекул дисперсионной среды.* Оно



вызвано тепловым движением молекул и обозначено на рисунке стрелками. Кинетическая энергия молекул неодинакова, и в связи с этим в каждый конкретный момент их воздействие на частицы дисперсной фазы различно. Это различие схематически показано неодинаковым размером стрелок. *В сумме воздействия молекул среды на частицу не компенсируются, и появляется результирующая сила, которая обозначена через F. Она и заставляет коллоидные частицы двигаться.*

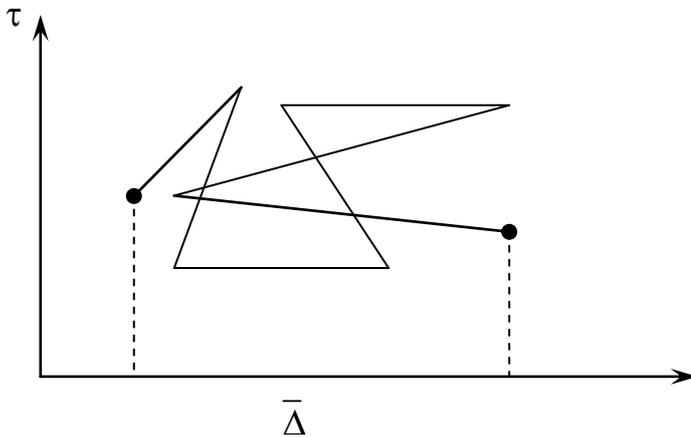
Молекулы дисперсионной среды таким же образом действуют на частицы средне- и грубодисперсных систем. В связи со значительной массой этих частиц по сравнению с коллоидными частицами это воздействие в отношении средне- и особенно грубодисперсных систем остаётся без последствий (число одновременных ударов так велико, что в соответствии с законами статистики результирующий импульс оказывается равным нулю, и частица не будет двигаться).

Молекулы дисперсионной среды воздействуют на частицы дисперсной фазы постоянно. Эти частицы испытывают примерно  $10^{20}$  ударов в секунду со стороны молекул среды. Направление результирующей силы и движение самих частиц все время меняется. По этой причине определить фактическое перемещение частиц затруднительно.

В основе статистической теории, разработанной Эйнштейном и Смолуховским в 1905-1906 гг., лежит следующий постулат:

*Броуновское движение совершенно хаотично, т. е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений.*

Количественной характеристикой броуновского движения принято считать средний сдвиг частицы  $\bar{\Delta}$  за время  $\tau$ , т. е. *изменение координаты частицы в плоскости горизонтальной проекции, наблюдаемой в микроскоп, за определенный отрезок времени*. Неизвестная, мгновенно изменяемая и трудно определяемая величина, к которой относится истинный путь частиц, заменена доступным для измерения сдвигом.



Для расчёта применяют среднеквадратичную величину сдвига:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 \dots + \Delta_n^2}{n}},$$

где  $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3 \dots \Delta_n$  – отдельные наблюдаемые смещения частицы,  $n$  – число смещений.

Исходя из совершенной беспорядочности движения, Эйнштейн вычислил средний квадратичный сдвиг частицы  $\bar{\Delta}^2$  на основании статистических законов:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta r}}$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$N_A$  – число Авогадро;

$\tau$  – время наблюдения;

$\eta$  – коэффициент вязкости;

$r$  – радиус частицы.

Из уравнения видно, что смещение зависит от размера частиц, вязкости среды и температуры.

Статистическая теория, приводящая к этому уравнению, имеет многочисленные и неоспоримые подтверждения. Результаты, полученные для частиц различной природы и размеров, показали близкое соответствие измеренных и вычисленных величин  $\bar{\Delta}$ , явились блестящим доказательством реальности существования молекул и статистического характера второго начала термодинамики. Признание молекулярно-кинетической теории послужило толчком к развитию других плодотворных теорий.

В коллоидной химии теория броуновского движения оказалась фактически первой количественной теорией. В то время группа ученых, принадлежащих к так называемой школе энергетиков, считала молекулы некоторыми символами, не существующими реально. Уяснение причин и разработка теории броуновского движения послужили блестящим доказательством молекулярной природы материи и одним из оснований для определения материи как объективной реальности.

## 2. Диффузия в коллоидных системах

Рассмотрим явление, обусловленное тепловым движением частиц – диффузию.

*Диффузией называется самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового движения.*

Процесс диффузии является необратимым, он протекает до полного выравнивания концентраций, так как хаотическое распределение частиц отвечает максимальной энтропии системы. Диффузия возможна лишь в системах с невыравненными концентрациями и заканчивается наступлением равновесия. Несмотря на хаотический характер движения всех частиц, перенос вещества происходит вследствие того, что из области с более низкой концентрацией движется больше частиц, чем в обратном направлении. Поскольку равномерное распределение вещества в системе наиболее вероятно, в термодинамическом отношении процесс диффузии идет с увеличением энтропии и поэтому является самопроизвольным.

Для количественного описания диффузии в любых системах используется первый закон Фика:

$$dm = -\frac{dc}{dx} DSd\tau$$

ах где  $m$  – количество продиффундировавшего вещества;

$\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации;  $D$  – коэффициент диффузии;

$S$  – площадь, через которую происходит диффузия;

$\tau$  — продолжительность диффузии.

Знак минус перед правой частью уравнения стоит потому, что производная  $\frac{dc}{dx}$  отрицательна, так как с увеличением  $x$  концентрация уменьшается.

*Масса вещества  $m$ , продиффундировавшего за промежуток времени  $\tau$  из одного слоя, где его концентрация была  $c_1$ , в другой слой, в котором концентрация была  $c_2$ , и который расположен на расстоянии  $x$ , прямо пропорциональна площади поперечного сечения сосуда  $S$ , промежутку времени  $\tau$ , разности концентраций и обратно пропорциональна расстоянию между слоями.*

**Коэффициент диффузии  $D$**  численно равен количеству вещества, диффундирующего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентрации, равном единице.

А. Эйнштейн (1908) вывел уравнение, связывающее коэффициент диффузии  $D$  с абсолютной температурой  $T$ , вязкостью дисперсионной среды  $\eta$  и радиусом частиц дисперсной фазы  $r$  :

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}$$

Количество диффундирующего вещества увеличивается с повышением температуры, уменьшением размеров коллоидных частиц и вязкости дисперсионной среды.

$D$  или скорость диффузии обратно пропорциональна размеру диффундирующих частиц. Так, в водной среде коэффициент диффузии ионов составляет  $\sim 10^{-8}$ , молекул  $\sim 10^{-9}$ , а коллоидных частиц  $\sim 10^{-11} - 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с. Диффузия коллоидных частиц проходит медленнее по сравнению с диффузией молекул и ионов. Например, время прохождения 1 см коллоидными частицами может составлять около трех лет, а молекулами — несколько часов. В газовой среде диффузия, в том числе и частиц коллоидных размеров, происходит значительно быстрее.

В организме человека диффузия кислорода, необходимого для протекания процессов окисления, ускоряется разностью парциальных давлений  $\theta_2$  в альвеолярном воздухе и венозной крови, которая составляет 8—9 кПа, или 60—70 мм рт. ст. Для вывода из организма углекислого газа его парциальное давление в венозной крови должно превышать давление альвеолярного воздуха примерно на 7 мм рт. ст.

Связь между средним квадратичным сдвигом частиц и коэффициентом диффузии дает уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau$$

Из уравнения следует, что сдвиг частиц пропорционален не  $\tau$ , а  $\sqrt{\tau}$ . Используя уравнение Эйнштейна и экспериментально определяя сдвиг частиц, можно находить коэффициент диффузии, а следовательно, и радиус частиц (дисперсность) – важнейшую характеристику коллоидной системы.

#### 4. Седиментация и седиментационный анализ

Диффузия – это броуновское движение частиц в поле градиента концентрации. Рассмотрим теперь броуновское движение коллоидных частиц в гравитационном поле. Поскольку перемещения частицы более вероятны в направлении вдоль поля, то на фоне беспорядочного движения частицы будут постепенно оседать под действием силы тяжести (или всплывать, если  $\rho < \rho_0$ ).

**Седиментация** (sedimentum – осадок) – это процесс оседания (или всплывания) частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

При седиментации частиц в поле силы тяжести их движение осуществляется под действием силы  $F_g$ , равной весу частиц в данной фазе. Для сферических частиц по закону Архимеда

$$F_g = 4/3 \pi r^3 g (\rho - \rho_0),$$

где  $g$  – ускорение свободного падения;

$\rho$  и  $\rho_0$  – плотности вещества частицы и дисперсионной среды.

Движению частиц в вязкой среде противодействует возникающая сила вязкого сопротивления среды  $F_\eta$ , определяемая законом Стокса:

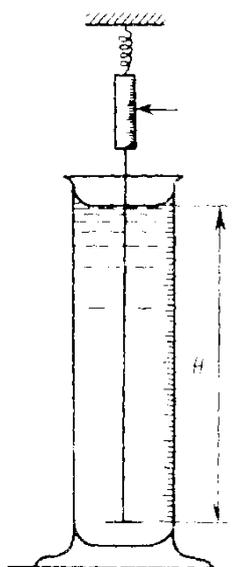
$$F_\eta = 6\pi\eta rV$$

Ускорение движения частиц под действием силы тяжести происходит до тех пор, пока сила  $F_g$  не уравновесится силой вязкого сопротивления  $F_\eta$ , после чего движение становится равномерным и осуществляется с постоянной скоростью:

$$V_{\text{сед}} = \frac{4/3 \pi r^3 g (\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2 g (\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad \text{- уравнение Стокса.}$$

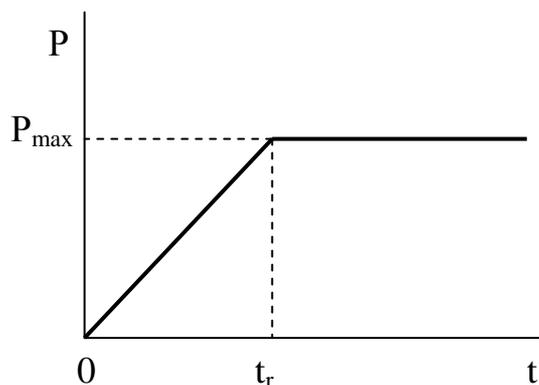
Как видно из уравнения, *скорость оседания частиц* не зависит от природы частиц, а *определяется их размерами, разностью плотностей и вязкостью среды*. Уравнение Стокса позволяет по скорости оседания частиц определять их размер.

Как правило, используют не непосредственное наблюдение за скоростью оседания отдельных частиц, а измерение какого-либо суммарного параметра, позволяющего



изучить, например, изменение во времени распределения частиц по высоте. Распространенным методом определения размеров частиц дисперсной фазы и их распределения по размерам является седиментационный анализ. Рассмотрим в качестве простого примера именно этот метод.

**Седиментационный анализ** основан на регистрации изменения во времени  $t$  веса осадка  $P$ , накапливающегося на чашечке при оседании частиц дисперсной фазы, которые первоначально были равномерно распределены по высоте  $H$  в объеме дисперсионной среды.



Для монодисперсной системы зависимость веса осадка  $P$  от времени представляет собой прямую линию. Постоянная скорость накапливания осадка наблюдается вплоть до момента времени  $t_r$ , которому соответствует полное оседание всех частиц радиуса  $r$ .

К этому моменту времени полностью оседают и те частицы, которые первоначально находились в самом верхнем слое суспензии на расстоянии  $H$  от чашечки.

В дальнейшем при  $t > t_r$ , вес осадка на чашечке, естественно, не меняется, и на кривой зависимости  $P(t)$  должен появиться излом.

Значение  $t_r$  позволяет определить скорость движения частиц, прошедших путь  $H$  за это время:  $V = H/t_r$ , а следовательно, и размер частиц  $r$ :

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)} \frac{H}{t_r}}$$

Расчёты, выполненные по уравнению Стокса для частиц  $\rho \approx 10 \text{ г/см}^3$  и плотностью дисперсионной среды  $\rho_0 = 1 \text{ г/см}^3$  при вязкости среды  $\eta = 0,0015 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , показали, что частицы с  $r = 100 \text{ нм}$  проходят путь  $1 \text{ см}$  за  $5,86 \text{ с}$ ,

частицы с  $r = 10 \text{ нм}$  – за 16 часов,

а частички с  $r = 1 \text{ нм}$  – за 19 лет.

Поэтому седиментационный метод дисперсионного анализа применим для систем, содержащих частицы, радиусы которых лежат в пределах  $10^3$ – $10^5$  нм.

Для того, чтобы ускорить оседание более мелких частиц, А.В. Думанский (1912) предложил использовать быстровращающиеся центрифуги с целью замены сил земного тяготения центробежной силой. Впоследствии Сведберг создал ультрацентрифугу, в которой центробежная сила составляет  $10^5$  –  $10^6$ g.

Таким образом, седиментационный анализ позволяет определить средний размер коллоидных частиц, распределить их по размерам, качественно оценить отклонение частиц от сферической формы, определить их массу.

В пищевой промышленности, когда имеют дело с тонкодисперсными порошками (мука, яичный порошок) или с искусственными эмульсиями необходимо знать размер частиц дисперсной фазы и подбирать оптимальные условия их хранения и транспортировки для предотвращения слеживания порошков и расслоения эмульсий.

#### 4. Осмотическое давление.



Если коллоидный раствор отделен от чистого растворителя (дисперсионной среды) полупроницаемой мембраной, не пропускающей коллоидные частицы, возникает односторонняя диффузия молекул растворителя в коллоидный раствор, называемая осмосом.

Причиной осмоса является хаотическое движение частиц.

Подобно броуновскому движению и диффузии, осмос является процессом самопроизвольным. *Переход растворителя в коллоидный раствор будет происходить до тех пор, пока постоянно возрастающее гидростатическое давление раствора не воспрепятствует ему. Это давление называется осмотическим давлением.* Осмотическое давление тем больше, чем больше концентрация коллоидных частиц и чем выше температура.

Осмотическое давление  $\Pi$  достаточно разбавленных коллоидных растворов может быть найдено по уравнению:

$$\Pi = \frac{m_{\text{общ}} / m}{V \cdot N_A} \cdot RT = \frac{\nu}{N_A} \cdot RT$$

где  $m_{\text{общ}}$  – масса растворенного вещества;  $m$  – масса одной частицы;  
 $V$  – объем системы;  $N_A$  — число Авогадро;  $T$  – абсолютная температура;  
 $v$  — частичная концентрация.

Это уравнение аналогично известному уравнению Вант-Гоффа для осмотического давления истинных растворов:  $\Pi = CRT$ .

Молекулярно-кинетические уравнения, справедливые для истинных растворов, применимы и к коллоидным растворам с той лишь разницей, что масса 1 моля вещества заменяется массой одной частицы. При одной и той же массовой концентрации число частиц (частичная концентрация) в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном. На основании этого Эйнштейн показал, что

*При одинаковых частичных концентрациях молекулы и коллоидные частицы создают одинаковое осмотическое давление. При равных массовых концентрациях осмотическое давление коллоидных растворов значительно меньше.*

Поэтому осмотическое давление лиофобных зелей значительно меньше по сравнению с истинными растворами. Так, осмотическое давление любого одномолярного истинного раствора  $C=1$  моль/л  $\Pi=22,4$  атм, коллоидного раствора –  $22,4 \cdot 10^{-7}$  атм., т.е. на 7 порядков меньше. Весьма малое осмотическое давление лиозолей было причиной ошибки Томаса Грэма, не располагавшего чувствительными осмометрами и считавшего, что у коллоидных растворов осмотическое давление отсутствует.

Относительно малые частичные концентрации коллоидных растворов обуславливают также ничтожно малые значения всех других величин. Зависящих от числа частиц в растворе: коллоиды характеризуются чрезвычайно малым понижением давления пара, ничтожными изменениями температур кипения и замерзания. Измерение столь малых величин осложняется и тем, что уже небольшое количество примесей электролитов будет вносить существенные ошибки.

Рассмотренные молекулярно-кинетические свойства характерны как для истинных, так и для коллоидных растворов, но у последних они выражены значительно слабее, так как при одной и той же массовой концентрации число частиц в коллоидном растворе значительно меньше, чем в истинном.

С молекулярно-кинетическими свойствами мы уже встречались в связи с очисткой коллоидных растворов. Эти свойства имеют также большое значение в связи с проблемами устойчивости коллоидных растворов.

## 5. Рассеяние света дисперсными системами

При падении света на дисперсную систему могут наблюдаться следующие явления:

- прохождение света через систему;
- преломление света частицами дисперсной фазы (если эти частицы прозрачны);
- отражение света частицами дисперсной фазы (если частицы непрозрачны);
- рассеяние света;
- абсорбция (поглощение) света дисперсной фазой с превращением световой энергии в тепловую.

Преобладающий характер наблюдаемых явлений зависит от размеров частиц дисперсной фазы, от их соотношения с длиной волны падающего света.

Белый свет (дневной, солнечный свет) полихроматичен, длина волны меняется от  $4 \times 10^{-5}$  см (фиолетовый свет) до  $7 \times 10^{-5}$  см (красный свет).

Прохождение света наблюдается для прозрачных систем, в которых частицы гораздо меньше длины волны падающего света ( $r \ll \lambda$ ). Это имеет место в случае истинных растворов (молекулярно-ионная дисперсия) и большинства индивидуальных жидких веществ.

Преломление и отражение света наблюдаются для систем, в которых частицы дисперсной фазы значительно больше длины волны падающего света ( $r \gg \lambda$ ). Это неравенство выполняется для микрогетерогенных и грубодисперсных систем. Визуально это явление выражается в мутности этих систем.

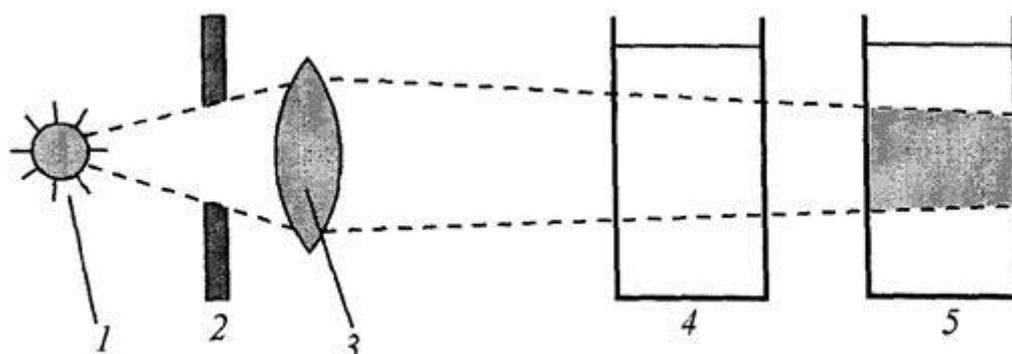
Рассеяние света наблюдается для систем, в которых частицы дисперсной фазы меньше, но соизмеримы с длиной волны падающего света ( $r \leq \lambda$ ). Именно такое соотношение выполняется для коллоидных растворов, оптические свойства которых рассматриваются в этой главе (напомним, что размеры частиц дисперсной фазы в коллоидных растворах —  $10^{-5} - 10^{-7}$  см).

Итак, наиболее типичное оптическое явление в коллоидных растворах — это светорассеяние (опалесценция).

**Опалесценция** – явление свечения коллоидного раствора при боковом освещении, обусловленное дифракционным рассеянием света.

opalus (лат.) – минерал молочно-голубоватого или желтовато-белого цвета.

Опалесценцию, обусловленную светорассеянием, наблюдал Фарадей (1857), а затем Тиндаль (1869), обнаруживший образование светящегося конуса при пропускании пучка света через коллоидный раствор («конус Тиндаля»). Если таким же образом освещать истинный раствор или индивидуальную жидкость, то никакого свечения не наблюдается, так как эти системы являются оптически пустыми. В случае микрогетерогенных и грубодисперсных систем вместо равномерного свечения наблюдаются отдельные блески, обусловленные отражением света от крупных частиц.



Теорию светорассеяния создал Рэлей.

*При прохождении световой волны переменное во времени электромагнитное поле вызывает поляризацию частиц. Возникающие диполи с переменными электромагнитными моментами являются источниками излучения света. В однородной среде свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении. Если же в среде имеются неоднородности с другими показателями преломления, например, коллоидные частицы, то диполи излучают нескомпенсированное излучение во всех направлениях — рассеянный свет.*

Интенсивность рассеянного света в различных направлениях различна. Однако длина волны рассеянного света такая же, как и падающего.

Рэлей вывел уравнение, связывающее интенсивность рассеянного света  $I$  с интенсивностью падающего света  $I_0$  справедливое при условии, что:

- частицы имеют сферическую форму;

- частицы не проводят электрический ток (т. е. являются неметаллическими);
- частицы не поглощают свет, т. е. являются бесцветными;
- коллоидный раствор является разбавленным в такой степени, что расстояние между частицами больше длины волны падающего света. Уравнение Рэлея:

$$I = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{vV^2}{\lambda^4} I_0$$

где  $V$  — объем одной частицы,  $v$  — частичная концентрация,  $\lambda$  — длина волны;  $n_1$  — показатель преломления частицы,  $n_0$  — показатель преломления среды.

Рассмотрим зависимость  $I$  от различных параметров системы.

1. Интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше различаются показатели преломления частицы и среды ( $n_1 - n_0$ ). Таким образом, если показатели преломления  $n_1$  и  $n_0$  одинаковы, то светорассеяние будет отсутствовать и в неоднородной среде.

2. Интенсивность рассеянного света тем больше, чем больше частичная концентрация  $v$ . Массовая концентрация  $c$ , г/дм<sup>3</sup>, которой обычно пользуются при приготовлении растворов, связана с частичной концентрацией выражением:

$$c = vV\rho$$

где  $\rho$  — плотность частицы.

Если подставить в уравнение Рэлея взамен частичной концентрации  $v$  массовую  $c$ ,

получим:

$$I = 24\pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{c \cdot V}{\rho \cdot \lambda^4} I_0$$

Таким образом, интенсивность рассеянного света пропорциональна объему частицы и, следовательно, кубу ее линейного размера.

Следует отметить, что эта зависимость сохраняется только в области малых размеров частиц, когда

$$\frac{2\pi r}{\lambda} \ll 0,3$$

Для видимой части спектра это условие соответствует значениям

$2 \times 10^{-6} < r < 4 \times 10^{-6}$  см. С увеличением  $r$  рост  $I$  замедляется, а при  $r \geq \lambda$ , рассеяние заменяется отражением.

Итак, интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна  $c$ . На этом основано применение измерений светорассеяния для определения концентрации золь с частицами постоянного размера.

3. Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна длине волны в четвертой степени. Это означает, что при прохождении через коллоидный раствор пучка белого света преимущественно рассеиваются короткие волны — синей и фиолетовой частей спектра. Поэтому бесцветный золь в рассеянном свете имеет голубоватую окраску, а в проходящем свете — красноватую.

Голубой цвет неба также обусловлен рассеянием света мельчайшими капельками воды в атмосфере. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется тем, что утром или вечером наблюдается, главным образом, свет, прошедший через атмосферу.

Зависимость  $I$  от  $\lambda^4$  имеет и практическое значение, например, в сигнализации. Красный цвет выбран сигналом опасности именно потому, что он виден в туманную погоду на больших расстояниях, чем любой другой, вследствие малого рассеяния. Лампы синего света применяют для светомаскировки, когда хотят, чтобы они остались незамеченными с самолетов, так как синие лучи при прохождении через толстый слой воздуха, особенно если в нем содержатся частицы пыли или тумана, полностью рассеиваются.

Малое рассеяние инфракрасных и коротких радиоволн используется для локации, так как эти волны обладают большой проникаемостью и в то же время незначительным рассеянием. Зеленые растения поглощают именно красные лучи солнечного света, потому что они менее всего рассеиваются атмосферой Земли.

## **6. Оптические методы исследования коллоидных растворов.**

В настоящее время оптические методы являются наиболее распространенными методами определения размера, формы и структуры коллоидных частиц. Это объясняется не только быстротой и удобством этих методов, но и точностью получаемых результатов.

Наиболее часто для исследования коллоидных растворов применяются:

- ультрамикроскопия;
- электронная микроскопия;
- нефелометрия;

- турбидиметрия.

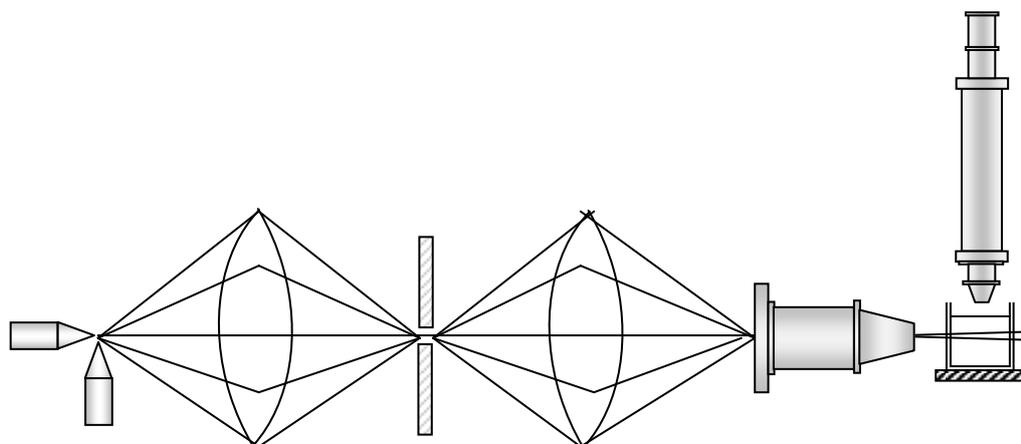
## Ультрамикроскопия

Разрешающая способность микроскопа, т. е. наименьшее расстояние, при котором две точки еще можно видеть раздельно, составляет около половины длины световой волны. Таким образом, при использовании обычного света (длина волны 400-700 нм) даже в наилучший микроскоп видимы частицы, размеры которых не менее  $2 \times 10^{-6}$  см, т. е. коллоидные частицы лежат за пределами видимости в обычном микроскопе.

В 1903 г. Зидентопф и Зигмонди сконструировали прибор иного типа — ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном оптическом микроскопе. При этом сплошная опалесценция, видимая невооруженным глазом, разрешается в отблески отдельных частиц. Каждый отблеск — это свечение светового пучка волн, рассеянных одной частицей под разными углами, оно значительно больше, чем проекция самой частицы и доступно для микроскопической регистрации.

В то время, как в обычном микроскопе луч света, пройдя через предметное стекло и тубус, попадает в глаз наблюдателя, в ультрамикроскопе лучи от источника света, сконцентрированные в осветительной системе, падают на исследуемый раствор под прямым углом к тубусу, не попадая в глаз.

При таком боковом освещении в глаз наблюдателя попадают только лучи, рассеянные коллоидными частицами. Наблюдатель видит на тёмном фоне светящиеся точки, находящиеся в непрерывном беспорядочном движении.



Прямая регистрация не позволяет судить о размерах и форме частицы, так как мы наблюдаем не сами частицы, а их отблески, но эти параметры могут быть определены косвенно.

*Ультрамикроскоп позволяет измерять смещение и скорость движения отдельных коллоидных частиц в виде светлых точек, а также определять концентрацию частиц в наблюдаемом объёме и их размер.*

Для этого выделяют определенный объем  $V_3$ , подсчитывают число содержащихся в нем частиц, и находят частичную концентрацию  $\nu = \frac{n}{V_3}$ . Если известна массовая концентрация золя  $c$  и плотность золя  $\rho$ , то по формуле можно найти средний объем частицы  $V$ :

$$V = \frac{c}{\nu\rho}$$

С помощью ультрамикроскопа Зигмонди могут быть обнаружены частицы размером до  $2 \times 10^{-8}$  см.

Наблюдая коллоидную систему в ультрамикроскоп, можно не только определить средний размер частиц, но и получить некоторое представление об их форме.

В настоящее время созданы приборы, автоматически выполняющие практически все операции. Б. В. Дерягин и Г. Я. Власенко сконструировали поточный ультрамикроскоп. Золь протекает через специальную кювету, проходя определенную зону, каждая частица золя дает вспышку, которая регистрируется счетчиком. По различной яркости вспышек частицы можно разделить на фракции и построить кривые распределения.

### **Нефелометрия**

На явлении светорассеяния основан метод определения концентрации и степени дисперсности коллоидных систем – нефелометрия.

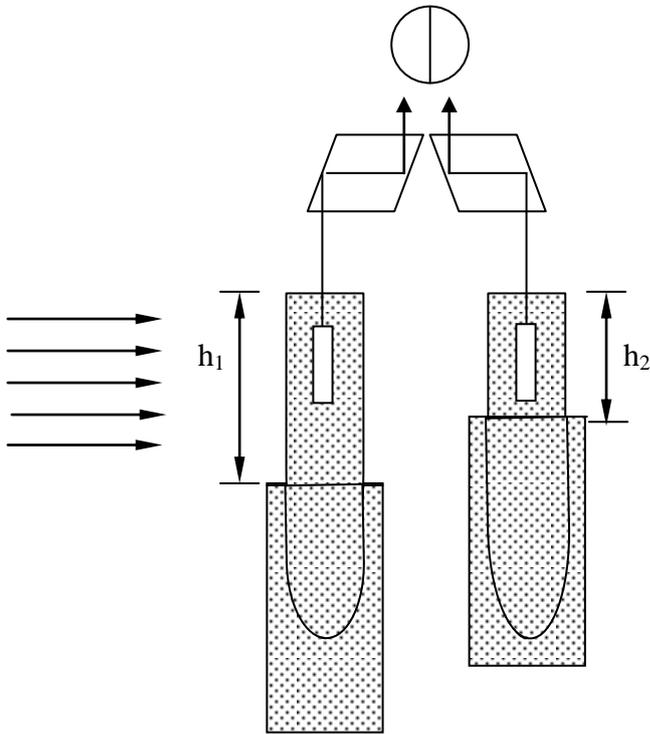
Согласно уравнению Релея, интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации частиц, а, следовательно, и весовой концентрации дисперсной фазы:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

Поэтому, зная концентрацию одного из золь  $c_1$  (стандартный золь известной концентрации), можно легко определить концентрацию второго золя:

$$c_2 = c_1 \frac{I_1}{I_2}$$

Сравнение интенсивности светорассеяния производят в приборах, называемых нефелометрами.



*Нефелометры определяют относительную яркость рассеянного света в исследуемом коллоидном растворе по сравнению с яркостью рассеянного света в стандартном растворе. Одинаковые стеклянные стаканчики со стандартным и испытуемым растворами освещают сбоку сильным пучком параллельных лучей.*

*Свет, рассеянный растворами, поступает при помощи призм в окуляр, разделённый на два полукруга.*

*Изменяя высоту освещённого столба жидкости с помощью заслонок, добиваются того, чтобы части круга от стандартного и испытуемого растворов имели одинаковую интенсивность окрашивания.*

При этом  $\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1}$  По шкале прибора производят отсчёт высоты  $h_1$  и  $h_2$ . Зная

концентрацию стандартного золя  $c_1$ , можно найти неизвестную концентрацию исследуемого коллоида:

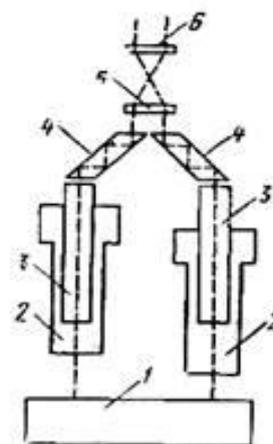
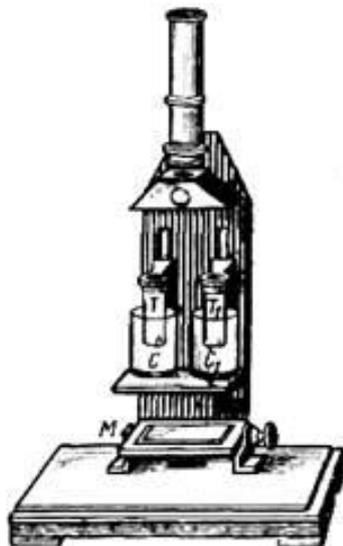
$$c_2 = \frac{c_1 h_1}{h_2}$$

Нефелометрические методы применяют в широком диапазоне концентраций, в том числе при очень низких концентрациях веществ дисперсной фазы для определения концентрации дисперсных систем и размера частиц дисперсной фазы.

Метод нефелометрии даёт возможность определять малые концентрации тонких взвесей веществ или золь, трудно измеримые с помощью других методов анализа. Часто истинно растворённые вещества переводят в коллоидное состояние и по степени

помутнения среды определяют их содержание. Так, в аналитической химии довольно точно производят определение малых количеств ртути, мышьяка, фосфора, сурьмы, хлора, сульфатов и других веществ.

Нефелометрия широко применяется также для определения молекулярной массы макромолекул ВМС и их формы.



### Вопросы для самоконтроля

1. Каким физическим явлением обусловлена опалесценция золей?
2. Чем отличается ультрамикроскоп от обычного оптического микроскопа?
3. Как зависит скорость диффузии от размера частиц?
4. Что такое броуновское движение и какова его природа?
5. Чем объяснить, что крупные частицы суспензии не подвержены броуновскому движению?
6. От чего зависит средний квадратичный сдвиг частиц при броуновском движении?
7. Как связано осмотическое давление золей с размером коллоидных частиц?
8. Во сколько раз изменится осмотическое давление золя, если размер частиц увеличится в 3 раза?
9. По какому закону распределяются коллоидные частицы по высоте?

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### План:

1. Структурирование в дисперсных системах
2. Вязкость дисперсных систем

### 1. Структурирование в дисперсных системах

Образование структур в коллоидных и микрогетерогенных системах является следствием коагуляции этих систем и по мере увеличения концентрации дисперсной фазы проходит широкий “спектр” состояний – от истинно жидких (золи) через структурированные жидкости, гели, к твердообразным системам.

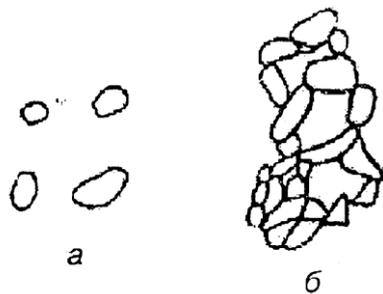
Закономерности структурообразования, совокупность механических и реологических свойств, к которым относятся вязкость, упругость, пластичность и прочность, объединены общим термином — **структурно-механические свойства** дисперсных систем. Эти свойства изучает физико-химическая механика, которая представляет один из разделов коллоидной химии. Физико-химическая механика — пограничная область науки, возникшая на стыке физической химии, физики твердого тела и механики материалов; основные ее положения были разработаны академиком П. А. Ребиндером.

Следует различать структурно-механические свойства упруговязкопластических тел (теста, битума, асфальта) и сыпучих материалов (муки, крупы, цемента, бетона и др.)

Методы физико-химической механики позволяют регулировать эти свойства и создавать продукцию требуемой структуры.

Свойства дисперсных систем помимо других факторов зависят от числа частиц дисперсной фазы, т.е. от численной концентрации. Если взаимодействие между частицами практически исключено и частицы способны к взаимному перемещению, то положение их в дисперсной системе не фиксируется, и под действием внешних факторов (например, гравитации) частицы могут двигаться. Такие системы называют свободнодисперсными.

*В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом, находятся на достаточно большом расстоянии одна от другой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде.*



Такие системы возникают тогда, когда между частицами отсутствует контакт (рис. а). Свободнодисперсные системы текут подобно любой жидкости или газу. Наличие частиц дисперсной фазы приводит лишь к некоторому росту вязкости системы по сравнению с вязкостью дисперсионной среды.

При увеличении числа частиц и сил взаимодействия между ними дисперсная система образует структуру (рис. б), которая представляет собой пространственный каркас, состоящий из частиц дисперсной фазы и заполненный дисперсионной средой.

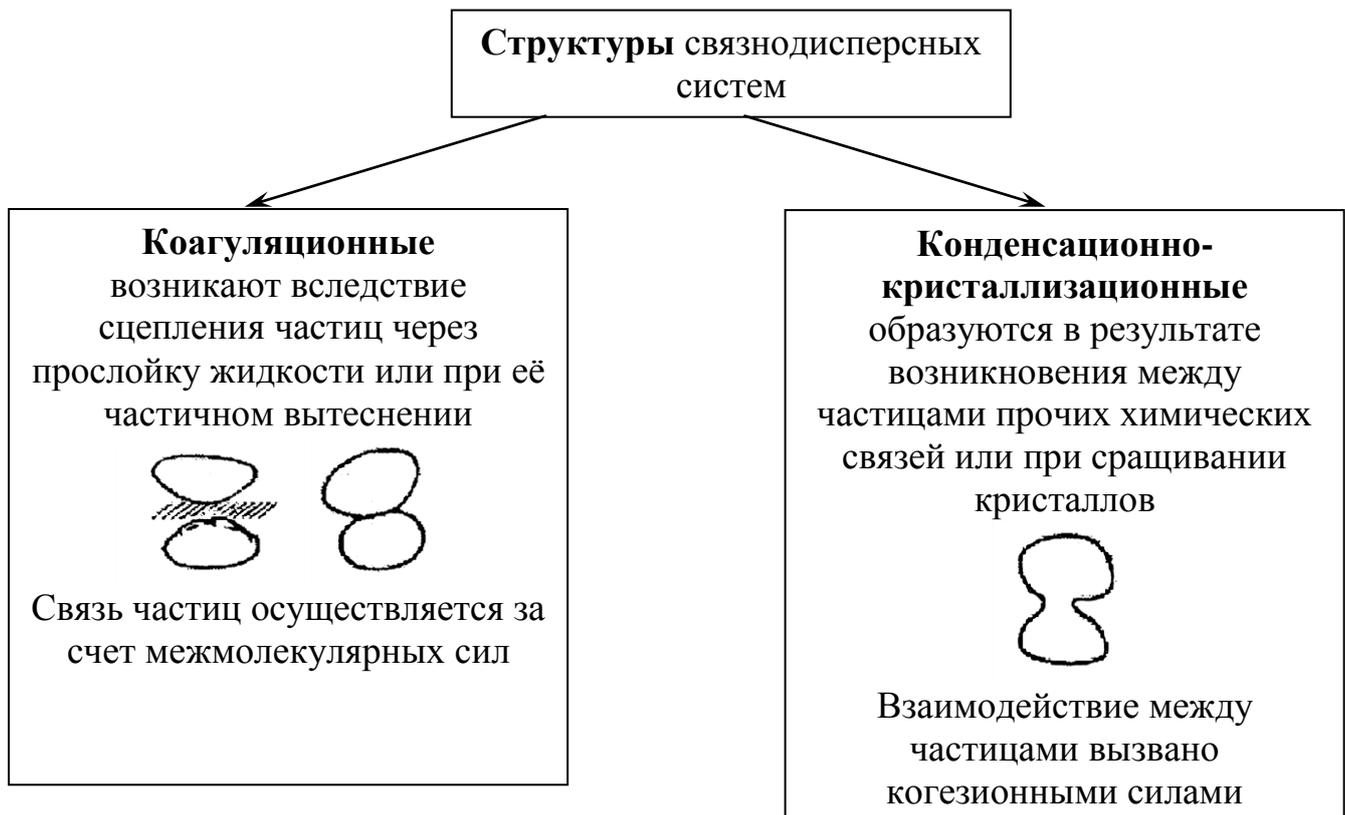
*Дисперсные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого неспособны к взаимному перемещению, относятся к **связнодисперсным** системам.* Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку (структуру), в ячейках которой находится дисперсионная среда.

Различают упорядоченную и неупорядоченную структуры: в первом случае частицы, составляющие структуру, находятся в определенном порядке, а во втором частицы в структуре расположены хаотически.

Связнодисперсные системы образуют кондитерские массы, кирпич, бетонные изделия и др.

Связнодисперсные системы в отличие от свободнодисперсных обладают новым качеством — прочностью. Они способны, подобно твердому телу, противодействовать в определенных условиях внешнему усилию. Если под действием внешней нагрузки, например давления, свободнодисперсные системы текут, то связнодисперсные системы могут сохранять свою форму. Связнодисперсные системы обладают определенными механическими свойствами, к которым помимо прочности относятся упругость, вязкость и пластичность. Совокупность механических свойств, обусловленных структурой, называют структурно-механическими.

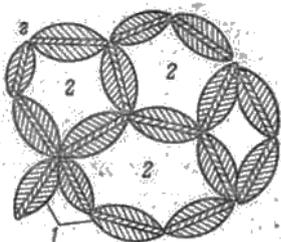
В зависимости от природы действующих между частицами сил сцепления различают, по П. А. Ребиндеру, два основных типа структур: **коагуляционные** и **конденсационно-кристаллизационные**.



**Коагуляционные структуры** образуются в том случае, когда под действием каких-либо причин агрегативная устойчивость коллоидной системы несколько снижается, но не теряется полностью. Если коллоидные частицы имеют форму палочек или вытянутых пластинок, то частичное снижение агрегативной устойчивости обозначает уменьшение толщины ионного слоя или сольватной оболочки мицеллы, причем на концах частиц эти факторы устойчивости почти полностью утрачиваются. В результате частицы соединяются своими концами, на которых сохранились только очень тонкие слои дисперсионной среды, образуя пространственную сетку — структуру. Дисперсионная среда находится в ячейках этой сетки.

*Переход коллоидной системы из свобододисперсного состояния в связнодисперсное называется **гелеобразованием**, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются **гелями**.*

При полной потере агрегативной устойчивости коллоидные частицы соединяются в крупные агрегаты, образуя плотный осадок — коагулят.



Гелеобразование может быть вызвано прибавлением к дисперсионной системе электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры. С увеличением концентрации

электролита снижается агрегативная устойчивость; увеличение частичной концентрации золя ведет к росту числа контактов между частицами, с понижением температуры снижается интенсивность броуновского движения и, следовательно, повышается устойчивость пространственных мицеллярных структур.

При механическом воздействии, например при перемешивании, встряхивании, связи между частицами в коагуляционной сетке могут быть разрушены и гель превратится в текучий золь. Если оставить этот золь в покое, то через некоторое время связи самопроизвольно восстановятся и снова образуется нетекучий гель.

**Тиксотропия** – способность коагуляционных структур восстанавливаться после их механического разрушения (от греч. «тиксос» — прикосновение, «тропе» — изменение).

Тиксотропные свойства могут иметь не только коллоидные системы. Некоторые концентрированные суспензии, эмульсии, растворы высокомолекулярных соединений также тиксотропны. Тиксотропия часто проявляется в природе. Типичными тиксотропными системами являются болотный ил, зыбучие пески, пльвуны. Многие тиксотропные грунты, в обычных условиях вполне твёрдые, способны разжижаться при нагрузках и вибрациях, связанных с работой машин, интенсивным движением транспорта и др., что может явиться причиной оползней.

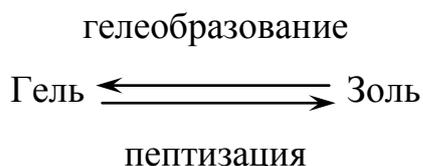
В технике часто используют тиксотропные свойства суспензии. Масляные краски — суспензии минерального пигмента в олифе — должны быть тиксотропными. При перемешивании они должны разжижаться и после нанесения краски на поверхность быстро загустевать.

Тиксотропные свойства паст шариковых авторучек препятствуют вытеканию их из ампулы при прекращении письма, но при первых же движениях шарика паста разжижается и равномерно подаётся на бумагу. Общеизвестно, что кисломолочные продукты, сметана, кетчупы и т. п. при стоянии заметно снижают свою текучесть, которая восстанавливается при размешивании. Аналогично ведут себя многие лекарственные и косметические мази, суспензии, высококонцентрированные эмульсии.

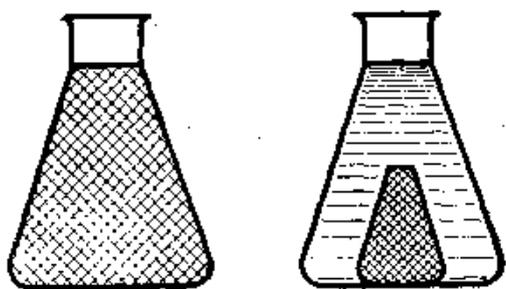
При получении шоколада в виде плиток густую шоколадную массу разливают в специальные плоские формы. Шоколадная масса представляет собой концентрированную суспензию твердых частиц сахара и какао в жидком какао-масле.

Форму вместе с шоколадной массой многократно встряхивают, при этом масса разжижается, из нее удаляются пузырьки воздуха и она лучше заполняет форму.

Гель может быть снова переведен в золь при добавлении к нему электролита — стабилизатора; этот процесс называется *пептизацией*:



При добавлении к гелю электролита — пептизатора ионы его, сорбируясь на частицах, восстанавливают двойной электрический слой. Сцепление между частицами нарушается, мицеллярная структура разрушается и гель превращается в золь.



Гели с течением времени начинают сжиматься, уменьшаются в объеме, выделяя при этом дисперсионную среду. Это явление называется *синерезисом*. Оно объясняется продолжающимся во времени увеличением числа контактов между частицами, что и приводит к уплотнению структуры и выделению дисперсионной среды (рис.).

**Синерезис** (или отмокание) — *самопроизвольное выделение жидкой дисперсионной среды из ячеек пространственной структуры.*

Синерезис сопровождается увеличением числа контактов между частицами, уплотнением структурной сетки и уменьшением объема студня. При этом первоначальная форма образца студня обычно сохраняется или подвергается относительно небольшим искажениям.

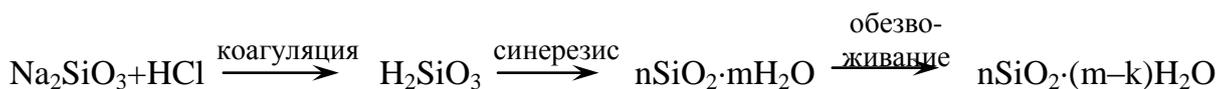
Синерезис используют в технологии синтетических материалов (в частности при получении искусственного каучука), пищевых продуктов (получение творога, сыра). Но во многих случаях синерезис является нежелательным, так как нарушает свойства материалов (резин, пластмасс, линолеума, бумаги и т. д.), вкусовые и потребительные качества пищевых продуктов (черствение хлеба, сыра, кондитерских изделий, «отдача» сыворотки простоквашей, кефиром). Синерезис желатиновых капсул для лекарственных веществ затрудняет их растворение и высвобождение лекарственных веществ. «Усыхание» организма человека и животных при старении, появление морщин на коже — тоже является проявлением синерезиса живых тканей.

**Конденсационно-кристаллизационные структуры** образуются в результате возникновения между коллоидными частицами прочих химических связей или при сращивании кристалликов. Они не обладают тиксотропными свойствами и разрушаются необратимо. Прочность межчастичных контактов в таких структурах может достигать прочности самих частиц.

Возникновение конденсационно-кристаллизационных структур лежит в основе получения поликристаллических металлов при литье и образовании многих горных пород, при твердении цемента, гипса, бетона.

В процессе закаливания мороженого (охлаждение до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) кристаллы льда срастаются, образуя жесткий каркас.

Типичным примером конденсационно-кристаллизационных систем является гель кремниевой кислоты, в котором химические связи образуются при полимеризации коагулированной кремниевой кислоты и её последующего разложения с выделением воды:



На таких процессах основано получение многих катализаторов, носителей и сорбентов.

Структуры конденсационно-кристаллизационного типа образуются при слёживании сыпучих, особенно гигроскопических материалов, т.е. при перекристаллизации, сопровождающейся разрастанием контактов между частицами, в условиях переменной влажности. Это осложняет многие важные технологические процессы, например засыпку ёмкостей из бункеров, дозировку лекарственных препаратов, транспортировку и внесение минеральных удобрений. Для ослабления сцепления частиц в таких случаях используют добавки различных ПАВ, которые, адсорбируясь на поверхности частиц, снижают прочность контактов или препятствуют их развитию. Такие задачи решают в текстильной и пищевой промышленности, в производстве бумаг и т.д.

## 2. Вязкость дисперсных систем

Все дисперсные системы обладают определенными механическими свойствами, обусловленными их внутренним строением (структурой) и получившими общее название структурно-механические свойства. К этим свойствам относятся вязкость, пластичность, прочность и др. Для дисперсных систем с жидкой дисперсионной

средой наиболее характерным структурно-механическим свойством является вязкость.

Вязкость свободнодисперсных систем мало отличается от вязкости дисперсионной среды. С увеличением содержания дисперсной фазы вязкость их изменяется очень незначительно.

А. Эйнштейн установил зависимость вязкости растворов от концентрации взвешенных частиц:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi) \quad \text{или} \quad \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi$$

где  $\eta$  - вязкость раствора;  $\eta_0$  - вязкость растворителя;  $k$  - коэффициент, зависящий от формы частиц;  $\varphi$  - объемная доля дисперсной фазы, т. е. объем дисперсной фазы, приходящейся на единицу объема золя. Для шарообразных частиц  $k = 2,5$ , для удлинённых  $k > 2,5$ .

Физический смысл этого закона заключается в том, что приращение вязкости прямо пропорционально относительному содержанию дисперсной фазы. Чем больше  $\varphi$ , тем сильнее выражено тормозящее влияние частиц на поток.

Согласно формуле Эйнштейна вязкость раствора не зависит от размеров частиц сферической формы, если они меньше размеров прибора, определяющего вязкость, и намного больше размеров молекул дисперсионной среды. Впоследствии была показана справедливость этой формулы для частиц, имеющих форму эллипсоида, диска, гантели и других трехмерных частиц; для таких частиц изменяется лишь численное значение коэффициента  $k$ .

Вязкость связнодисперсных систем с достаточно большим содержанием дисперсной фазы значительно больше, чем вязкость свободнодисперсных систем. Это объясняется тем, что с увеличением содержания дисперсной фазы — частиц, имеющих форму палочек или пластинок — вначале образуются несвязанные друг с другом фрагменты структуры, затем они соединяются в сплошную структурную сетку, препятствующую течению жидкости.

Формула Эйнштейна справедлива при отсутствии деформации частиц, если концентрация дисперсной фазы не превышает 6%.

Содержание дисперсной фазы в золях очень невелико, и поэтому величина  $\varphi$  также очень мала.

Течение обычных нормальных жидкостей (воды, бензола, спирта и т.п.)

подчиняется закону Ньютона:

$$P = \eta \frac{dV}{dx}$$

где  $P$  — напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости (внешняя сила на единице поверхности тела, к которому приложена эта сила  $P = \frac{F}{S}$ );  $\eta$  — коэффициент вязкости (или вязкость);  $dV/dx$  — градиент скорости движения, возникающий при перемещении отдельных слоев жидкости,

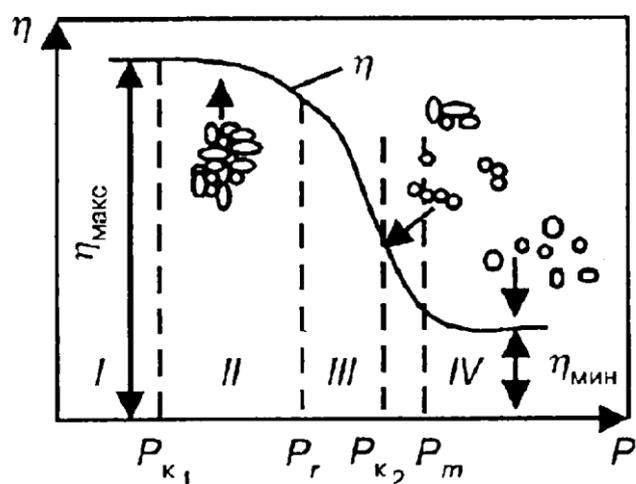
Согласно закону Ньютона скорость течения жидкости в ламинарном режиме возрастает пропорционально приложенному напряжению сдвига.

Жидкости, вязкость которых в соответствии с законом Ньютона не зависит от напряжения сдвига, называют **ньютоновскими** (в отличие от неньютоновских).

Течение и вязкость **неньютоновских** жидкостей, которые называют ещё **аномальными** жидкостями, зависят от внешнего воздействия (напряжения сдвига). Вязкость является величиной переменной для данной концентрации.

Вязкость структурированных систем определяется скоростью движения этих систем и тем внешним воздействием, которое заставляет систему течь. Вязкость является величиной переменной и изменяется от максимального  $\eta_{\max}$  и до минимального значения  $\eta_{\min}$ .

Рассмотрим особенности движения структурированных твердообразных систем. На этом рисунке показана зависимость вязкости и скорости движения (или скорости деформации) от внешнего напряжения.



Кривые  $\eta = f(P)$  называют полными реологическими кривыми течения структурированных дисперсных систем. Каждое значение вязкости на этих кривых соответствует равновесному состоянию этих систем.

Возможны четыре состояния структурированных дисперсных систем, соответствующие четырем участкам кривых, изображенных на рисунке.

Участок I соответствует условию  $0 < P < P_{к1}$  ( $P_{к1}$  - предел упругости). В этом

состоянии течение отсутствует, и внешнее воздействие не может нарушить прочность системы.

При дальнейшем увеличении напряжения, когда  $P > P_{K1}$ , система начинает течь (участок II). Скорость перемещения в этом случае незначительна, связи между частицами после их разрушения успевают вновь восстановиться. Структура не разрушается, наблюдается лишь перемещение частиц относительно друг друга. Подобное перемещение называют **ползучестью**. Вязкость системы в условиях ползучести будет наибольшая, практически она будет соответствовать вязкости неразрушенной структуры.

**Ползучесть** – это медленное течение с постоянной вязкостью без прогрессирующего разрушения структуры.

Так, для конфетной массы типа «Батончики» при давлении 105 Па (1 атм) и температуре 301 К вязкость равна 800 Па·с, т.е. она в  $8 \cdot 10^5$  раз превышает вязкость воды.

Третье состояние дисперсной системы характеризуется процессом разрушения структуры при напряжении, равном **пределу прочности  $P_r$** . Необратимое разрушение структуры начинается на границе участков II и III, а на границе участков III и IV оно заканчивается. В этом состоянии дисперсной системы связи между частицами не восстанавливаются, вязкость снижается, а скорость движения системы увеличивается.

Напряжение  $P_{K2}$  называется **пределом текучести** – это минимальное напряжение сдвига, при котором ползучесть системы переходит в течение.

На участке IV структура разрушена. Вязкость в этом состоянии становится постоянной, а её значение — минимальным ( $\eta_{min}$ ). Скорость движения системы с разрушенной структурой увеличивается пропорционально внешнему воздействию  $P$ . Напряжение, характеризующее потерю прочности и полное разрушение структуры, обычно обозначают через  $P_m$  – **предельное напряжение сдвига**.

При напряжении  $P > P_m$ , когда структура системы разрушена, система течёт подобно ньютоновской жидкости.

Вязкость структурированных систем определяется также скоростью движения этих систем. Подсолнечное масло является жидкообразной структурированной системой. Изменение вязкости подсолнечного масла в зависимости от скорости деформации характеризуется следующими данными:

|                                      |      |      |       |        |
|--------------------------------------|------|------|-------|--------|
| Скорость деформации, с <sup>-1</sup> | 0,4  | 10,4 | 200,4 | 3255,0 |
| Вязкость, Па·с                       | 35,6 | 1,78 | 0,11  | 0,03   |

Из приведенных данных следует, что вязкость подсолнечного масла может изменяться в  $10^4$  раз.

Изменение вязкости широко используется на практике. Для перекачки связнодисперсных систем необходимо создать такую скорость, которая соответствовала бы минимальной вязкости. Это позволит осуществлять транспортировку продукта по трубопроводу с минимальными затратами внешнего усилия. При перевозке в ёмкости, наоборот, требуется, чтобы продукт был структурированным и имел максимальную вязкость.

Неньютоновскими, или аномальными, называют жидкости, течение которых не подчиняется закону Ньютона. Таких, аномальных с точки зрения гидравлики, жидкостей немало. Они широко распространены в нефтяной, химической, перерабатывающей и других отраслях промышленности. Если на них воздействовать резко, сильно, быстро - они проявляют свойства, близкие к свойствам твердых тел, а при медленном воздействии становятся жидкостью.

К неньютоновским жидкостям можно отнести буровые растворы, сточные грязи, масляные краски, зубную пасту, кровь, жидкое мыло и др.

Зыбучий песок, также как и разные виды так называемых неньютоновских жидкостей, обладает свойствами, характерными как для твердых объектов, так и для обыкновенных жидкостей. Зыбучие пески опасны тем, что они могут засасывать в себя все, что в них попадает. Стань на такой песок - и начнешь тонуть в нем, но если же быстро ударить по зыбучему песку, то он сразу же затвердеет.

При исследовании неньютоновских жидкостей в первую очередь изучают их вязкость, знания о вязкости и о том, как ее измерять и поддерживать, помогают и в медицине, и в технике, и в кулинарии, и в производстве косметики. Косметические компании зарабатывают огромную прибыль на том, что смогли найти идеальный баланс вязкости, который нравится покупателям.

Чтобы косметика держалась на коже, ее делают вязкой, будь это жидкий тональный крем, блеск для губ, подводка для глаз, тушь для ресниц, лосьоны, или лак для ногтей. Вязкость для каждого изделия подбирается индивидуально, в зависимости от того, для какой цели оно предназначено. Блеск для губ, например, должен быть

достаточно вязким, чтобы долго оставаться на губах, но не слишком вязким, иначе тем, кто им пользуется, будет неприятно ощущать на губах что-то липкое. В массовом производстве косметики используют специальные вещества, называемые модификаторами вязкости.

В гелях для душа вязкость регулируют для того, чтобы они оставались на теле достаточно долго, чтобы смыть грязь, но не дольше, чем нужно, иначе человек почувствует себя снова грязным. Обычно вязкость готового косметического средства изменяют искусственно, добавляя модификаторы вязкости.

Наибольшая вязкость — у мазей. Вязкость кремов — ниже, а лосьоны — наименее вязкие. Благодаря этому лосьоны ложатся на кожу более тонким слоем, чем мази и кремы, и действуют на кожу освежающе. По сравнению с более вязкой косметикой, их приятно использовать даже летом, хотя втирать их нужно сильнее и чаще приходится наносить повторно, так как они долго не задерживаются на коже. Кремы и мази дольше остаются на коже, чем лосьоны, и сильнее ее увлажняют. Их особенно хорошо использовать зимой, когда в воздухе меньше влаги. В холодную погоду, когда кожа сохнет и трескается, очень помогают такие средства как, например, масло для тела — это что-то среднее между мазью и кремом. Мази намного дольше впитываются и после них кожа остается жирной, но они намного дольше остаются на теле. Поэтому их часто используют в медицине.

Чтобы улучшить оформление блюд, сделать еду более аппетитной и чтобы ее было легче есть, в кулинарии используют вязкие продукты питания.

Продукты с большой вязкостью, например, соусы, очень удобно использовать, чтобы намазывать на другие продукты, как хлеб. Их также используют для того, чтобы удерживать слои продуктов на месте. В бутерброде для этих целей используют масло, маргарин, или майонез — тогда сыр, мясо, рыба или овощи не соскальзывают с хлеба. В салатах, особенно многослойных, также часто используют майонез и другие вязкие соусы, чтобы эти салаты держали форму. Самые известные примеры таких салатов — селедка под шубой и оливье. Если вместо майонеза или другого вязкого соуса использовать оливковое масло, то овощи и другие продукты не будут держать форму.

В медицине необходимо уметь определять и контролировать вязкость крови, так как высокая вязкость способствует ряду проблем со здоровьем. По сравнению с

кровью нормальной вязкости, густая и вязкая кровь плохо движется по кровеносным сосудам, что ограничивает поступление питательных веществ и кислорода в органы и ткани, и даже в мозг. Если ткани получают недостаточно кислорода, то они отмирают, так что кровь с высокой вязкостью может повредить как ткани, так и внутренние органы. Повреждаются не только части тела, которым нужно больше всего кислорода, но и те, до которых крови дольше всего добираться, то есть, конечности, особенно пальцы рук и ног. При обморожении, например, кровь становится более вязкой, несет недостаточно кислорода в руки и ноги, особенно в ткань пальцев, и в тяжелых случаях происходит отмирание ткани. В такой ситуации пальцы, а иногда и части конечностей приходится ампутировать.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. По какому признаку дисперсные системы разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные?
2. Как зависит вязкость свободнодисперсного золь от его концентрации?
3. При каких условиях возможно образование коагуляционной структуры?
4. Какие причины могут вызвать образование геля?
5. Чем объясняется синерезис гелей?
6. Что называется тиксотропией?
7. Как изменяется вязкость структурированной жидкости от концентрации?
8. В каком случае считается, что жидкость подчиняется закону Ньютона?
9. При каком напряжении сдвига течет структурированная жидкость по Шведову — Бингаму?
10. При каком условии уравнение Шведова — Бингама превращается в уравнение Ньютона?
11. Как изменяется соотношение скоростей разрушения и восстановления структуры на различных участках реологических кривых?
12. Как изменяется вязкость структурированной жидкости под действием приложенного извне напряжения сдвига?

## МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### План:

1. Суспензии
2. Эмульсии
3. Пены
4. Аэрозоли
5. Порошки
6. Дисперсные системы с твёрдой дисперсионной средой

К микрогетерогенным и грубодисперсным системам относятся суспензии, эмульсии, аэрозоли, порошки. По сравнению с коллоидными частицами в этих системах частицы дисперсной фазы имеют значительно бóльшие размеры, и они уже видны в оптический микроскоп. В микрогетерогенных и грубодисперсных системах не проявляются такие молекулярно-кинетические свойства, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление.

Вместе с тем у микрогетерогенных и грубодисперсных систем есть и общие признаки с коллоидными системами. Они гетерогенны, т. е. состоят из нескольких фаз с достаточно большой поверхностью раздела, а, следовательно, и со значительным запасом поверхностной энергии. Поэтому, как и коллоидные системы, микрогетерогенные и грубодисперсные системы термодинамически неравновесны и у них существует тенденция к самопроизвольному уменьшению дисперсности путем агрегации частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость таких систем, за исключением систем с газовой дисперсионной средой, также обусловлена стабилизатором, который адсорбируется на частицах дисперсной фазы. Микрогетерогенные и грубодисперсные системы очень распространены в природе и технике. Большинство пищевых продуктов представляют собой микрогетерогенные или грубодисперсные системы,

### 1. Суспензии

**Суспензии** представляют собой дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

В зависимости от частичной концентрации дисперсной фазы суспензии делятся на *разбавленные* и *концентрированные*, называемые *пастами*.

*Разбавленные суспензии* являются *свободнодисперсными системами* и имеют много общего с лиофобными золями. Подобно лиофобным золям их получают диспергационными и конденсационными методами. Как правило, на поверхности частиц суспензий возникает ДЭС, который обеспечивает их *агрегативную устойчивость*. При добавлении электролитов суспензии, подобно лиозолям, *коагулируют*, образуя крупные агрегаты. При наложении внешнего электрического поля происходят, правда в меньшей степени, чем у зольей, *электрокинетические явления*.

Вместе с тем частицы дисперсной фазы в суспензиях имеют значительно большие размеры (более  $10^{-5}$  см), чем частицы зольей ( $10^{-7}$ - $10^{-5}$  см). Этим обусловлены их существенные различия:

- суспензии *кинетически неустойчивы* и быстро седиментируют;
- молекулярно-кинетические свойства — броуновское движение, диффузия, осмос проявляются слабо или не проявляются совсем;
- суспензии практически не рассеивают свет, преимущественно отражая или поглощая его, частицы дисперсной фазы видны в обычный микроскоп;
- вследствие малой удельной поверхности частиц дисперсной фазы суспензий слабо выражены поверхностные явления.

*Концентрированные суспензии* — *пасты* представляют собой связнодисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы взаимодействуют, образуя пространственные структуры. Для этих систем определяющими являются *структурно-механические свойства*, которые характеризуются такими параметрами, как вязкость, упругость, пластичность и др. Для паст характерны невысокая механическая прочность, тиксотропия, синерезис, набухание.

Суспензии — очень распространенные дисперсные системы. К ним относятся глинистые, цементные и известковые «растворы», масляные краски. Шоколадная масса при температуре несколько выше  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле.

Нельзя не упомянуть о том, что многие лекарственные и косметические средства используются нами в виде суспензий. Каждый день мы начинаем и заканчиваем с зубной пастой в руках. А зубная паста — это высококонцентрированная суспензия частиц карбоната кальция (полный состав зубной пасты указан на упаковке).

Помадные массы кондитерского производства представляют собой высококонцентрированные суспензии (пасты), твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой фазой — раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы в воде. В готовой помаде содержание жидкой фазы должно быть 40—45%, твердой — 55—60%, размер кристаллов — не больше 20 мкм.

## 2. Эмульсии

**Эмульсиями** называются дисперсные системы, состоящие из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды.

Обязательным условием образования эмульсий является нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Размер частиц дисперсной фазы эмульсий колеблется в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  см, т. е. их можно отнести к микрогетерогенным системам.

Обычно эмульсии получают методом механического диспергирования, хотя в принципе возможно получение их и методом конденсации. Для диспергирования применяют мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы. Диспергирование одной жидкости в другой происходит достаточно легко, поэтому для получения высокодисперсных эмульсий можно использовать ультразвук.

Жидкости, из которых получают эмульсии, нерастворимы друг в друге и, следовательно, сильно отличаются по своим свойствам. Обычно одной из жидкостей является вода, а другой — какая-либо неполярная нерастворимая в воде жидкость, называемая маслом. Это может быть и масло, и бензол, хлороформ, керосин и т. п.

По полярности жидкости дисперсной фазы и дисперсионной среды все эмульсии можно разбить на два типа:

1) эмульсии масла в воде (м/в), или эмульсии первого рода (**прямые**) и

2) эмульсии воды в масле (в/м), или эмульсии второго рода (**обратные**). В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные.

**Разбавленные эмульсии** (не более 0,1% (об.) дисперсной фазы) по своим свойствам близки к лиофобным золям:

- в вследствие малых размеров частиц они седиментационно устойчивы;
- проявляются молекулярно-кинетические свойства — броуновское движение, диффузия;

- рассеивают падающий свет;
- коагулируют (коалесцируют) под действием электролитов в соответствии с правилом Шульце-Гарди.

**Концентрированные эмульсии** (не более 74% дисперсной фазы) седиментационно неустойчивы — вследствие высокой концентрации капли находятся в контакте и легко наступает коалесценция. Устойчивость таких эмульсий зависит только от эмульгатора. В них сохраняется сферическая форма частиц.

**Высококонцентрированные эмульсии** (более 74% дисперсной фазы) — по своим свойствам сходны со структурированными коллоидными системами — *гелями*. Капельки дисперсной фазы в этих эмульсиях настолько сближены, что деформируют друг друга, приобретая форму многогранников, разделенных тонкими пленками дисперсионной среды. Концентрированные эмульсии могут быть устойчивыми только при наличии третьего компонента — стабилизатора или эмульгатора.

На практике часто требуется разрушить эмульсию и выделить ее составные части. В разбавленных эмульсиях, стабилизатором которых является электролит и устойчивость определяется двойным ионным слоем, коалесценция может быть вызвана теми же методами, что и коагуляция коллоидных растворов. Гораздо сложнее разрушить эмульсию, стабилизированную неионогенным эмульгатором. В некоторых случаях расслоение эмульсии можно вызвать нагреванием. При повышении температуры уменьшается адсорбция эмульгатора и тем самым снижается устойчивость эмульсии. Прибавление к эмульсии электролита, изменяющего природу эмульгатора, также может вызвать ее разрушение.

Особенно важной стала проблема разрушения эмульсии в связи с необходимостью тщательной очистки сточных вод.

К эмульсиям относится ряд важнейших жиросодержащих продуктов питания. Молоко, сливки, сливочное масло, сметана, майонез — все это эмульсия. Жиры являются необходимой составной частью пищи, но так как они нерастворимы в воде, то они лучше усваиваются в эмульгированном состоянии. Если в пищу употребляются жидкие или твердые жиры (растительное масло, животный жир), то в организме они сначала переводятся в эмульгированное состояние под влиянием желчи и потом в такой форме хорошо усваиваются.

Многие мази и кремы, выпускаемые фармацевтической и парфюмерной промышленностью, представляют собой эмульсию.

### 3. Пены

**Пенами** называются грубые высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза — газ, а дисперсионная среда — жидкость.



Пузырьки газа в пенах имеют большие размеры, форму многогранников и отделены друг от друга очень тонкими прослойками дисперсионной среды. Для получения пен применяют обычно диспергационные методы: интенсивное встряхивание или перемешивание жидкости, продавливание

(барботирование) газа через пористые фильтры в жидкость. Реже используют конденсационные методы. Образование пенообразной структуры теста при его брожении — пример конденсационного метода получения пен.

Устойчивую пену можно получить только с использованием стабилизатора — **пенообразователя**. Чистые жидкости не обладают способностью образовывать устойчивую пену. Наличие пены всегда свидетельствует о присутствии в жидкости посторонних веществ (загрязнений).

Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя, его концентрации и температуры. Пенообразователями могут быть поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют достаточно длинную углеводородную цепь. К типичным пенообразователям водных пен относятся спирты, мыла, белки, сапонин (экстрагируемое из растений соединение, обладающее поверхностно-активными свойствами).

**Низкомолекулярные** поверхностно-активные вещества, уменьшая поверхностное натяжение, облегчают образование пены, но не придают ей стабильности, и она быстро разрушается.

Пенообразующие вещества с **длинной молекулярной цепью**, адсорбируясь на границе вода—воздух, формируют высоковязкую структурированную пленку, препятствующую истечению жидкости из прослоек дисперсионной среды. В этом случае толщина слоя жидкости между пузырьками воздуха уменьшается медленно и пена может существовать длительное время.

С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, так как при этом снижается адсорбция пенообразователя на границе фаз и уменьшается вязкость жидкости.

Пены и пенообразование имеют важное практическое значение. Действие мыла и других моющих средств при удалении загрязнений с любой поверхности связано с пенообразованием. Очень важная область использования пен — тушение пожаров. Противопожарная пена обычно содержит в виде дисперсной фазы диоксид углерода, такая пена имеет невысокую плотность, что позволяет применять ее для тушения горящих органических жидкостей. При тушении она покрывает поверхность и препятствует доступ к ней воздуха.

Пенообразные системы очень распространены в пищевой промышленности. Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий, имеют структуру, пены, и это определяет не только их вкусовые свойства, но и пищевую ценность.

Для повышения стойкости пищевых пен в них вводят стабилизаторы — вещества, повышающие вязкость дисперсионной среды (агар, агароид, крахмал). Увеличение вязкости жидкости в пленках пены уменьшает скорость ее «стекания» и соответственно повышает стойкость пены.

В сточных водах различных промышленных предприятий обычно содержатся поверхностно-активные вещества. Для очистки таких вод используют специальные установки, в которых вода, падая с высоты, образует пену. Пузырьки пены захватывают нефть, масла и другие загрязняющие воду вещества и выносят их на поверхность. Пену вместе с загрязняющими веществами уже легко удалить с поверхности.

Вместе с тем в ряде производств образование пены нежелательно. Она мешает перемешиванию и выпариванию жидкостей. Особенно вредны пены, образующиеся в сточных водах, которые содержат пенообразователи. Эти пены покрывают слоем поверхность водоемов и, прекращая доступ кислорода в воду, вызывают гибель всех живых организмов. Пену можно разрушить введением в нее веществ, которые, обладая высокой поверхностной активностью, сами не дают стойкой пены. Они вытесняют пенообразователь с границы раздела фаз, разрушая тем самым структурированную пленку. Такие вещества получили название **пеногасителей**. Обычно ими являются спирты (пентиловый, октиловый), жирные кислоты, сложные эфиры. Пены можно разрушить и механическим путем.

#### 4. Аэрозоли

**Аэрозолями** называют дисперсные системы, дисперсной фазой которых могут быть твердые частицы или капельки жидкости, а дисперсионной средой является газ (воздух).

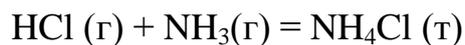
Обычно аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называют **туманами**, с твердыми частицами — **дымами**. Аэрозоли с твердой дисперсной фазой, размеры частиц которых больше, чем у дымов, обычно называют **пылью**.

Это деление довольно условно, так как обычный дым, образующийся при сгорании топлива, содержит твердые частицы сажи и золы, а также жидкие капли продуктов перегонки топлива и воды. Твердые частицы дыма могут адсорбировать влагу из атмосферного воздуха и, в свою очередь, капли жидкости могут включать в себя твердые частицы. Такие сложные дисперсные системы, включающие и дым, и туман, часто образуются в задымленной атмосфере промышленных городов; они получили название **смог** (от англ. smoke — дым и fog — туман).

Размер частиц аэрозолей лежит в пределах от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$  см. Например, капельки обычного тумана имеют размер порядка  $5 \cdot 10^{-5}$  см, частицы табачного дыма — от  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  см, природная пыль — от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  см.

Как и любые дисперсные системы, аэрозоли могут быть образованы двумя методами — конденсационным и диспергационным. К конденсационному методу относится возникновение тумана при охлаждении насыщенного пара. В результате

реакции между хлороводородом и аммиаком в газовой фазе получаются твердые частицы хлорида аммония, образующие в воздухе белый дым:



При диспергационных методах получения аэрозолей твердые или жидкие вещества размельчаются обычно механическим путем, а затем твердые частицы или жидкие капельки распределяются в газе. Так образуется мучная пыль на мельницах, пыль сахарной пудры и порошка какао на кондитерских предприятиях. Широко распространено пневматическое распыление жидкостей с помощью так называемых аэрозольных баллончиков при получении парфюмерно-косметических аэрозолей, аэрозолей инсектицидов, эмалей.

По оптическим свойствам аэрозоли мало чем отличаются от обычных коллоидных растворов, для них также характерно светорассеяние. Однако вследствие большой разницы в показателях преломления газовой дисперсионной среды и жидкой или твердой дисперсной фазы для аэрозолей характерно более интенсивное светорассеяние, и они не пропускают свет. На этом свойстве аэрозолей основано применение маскировочных дымовых завес. Благодаря светорассеянию аэрозоли, находящиеся в верхних слоях атмосферы, могут уменьшать интенсивность солнечной радиации и влиять на климатические условия.

Очень низкая вязкость и малая плотность газовой дисперсионной среды влияют на характер движения частиц в аэрозолях, на их молекулярно-кинетические свойства. Достаточно крупные частицы аэрозолей под действием силы тяжести должны были бы осесть, однако благодаря конвекционным потокам воздуха они могут находиться долго во взвешенном состоянии, т. е. аэрозоли обладают своеобразной седиментационной устойчивостью.

У частиц аэрозолей нет двойного электрического слоя, но в определенных условиях они приобретают электрический заряд (электризация частиц). Заряд частиц аэрозолей может появиться в результате трения при их распылении или вследствие адсорбции на поверхности частиц газовых ионов, образующихся под действием космических лучей. Экспериментально установлено, что обычно частицы аэрозолей металлов и их оксидов несут отрицательный заряд, частицы неметаллов заряжены положительно. Положительно заряжены частицы аэрозоля крахмала, отрицательно — частицы муки. В отличие от коллоидных систем, в которых заряд частицы

определяется избирательной адсорбцией ионов, величину и знак заряда частиц аэрозолей заранее предвидеть нельзя.

Аэрозоли имеют большое практическое значение в ряде отраслей промышленности и сельского хозяйства. Иногда их специально получают, и они являются полезными, в других случаях они образуются самопроизвольно и, как правило, нежелательны.

Очень широко применяют аэрозоли в сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми. Для опыления лесов и полей наиболее эффективны ядохимикаты в виде аэрозолей. С помощью аэрозолей защищают фруктовые сады от заморозков. Дым, который образуется при горении костров, препятствует тепловому излучению поверхности земли и на какое-то время создает в саду теплый микроклимат.

Жидкое топливо сжигают в топках в распыленном состоянии, т. е. в виде аэрозоля.

Различные поверхности часто окрашивают путем пневматического распыления красок и лака. Этот метод окраски очень производителен и обеспечивает получение равномерного покрытия высокого качества.

Аэрозоли широко применяют в медицине для введения лекарственных препаратов через дыхательные пути непосредственно в легкие, где они легко всасываются и быстро поступают в кровь.

Один из самых распространенных процессов в технике — это высушивание. В промышленности, в том числе и в пищевой, проводят высушивание в распылительных сушилках. Подлежащая сушке жидкость, обычно представляющая собой раствор нелетучего компонента в летучем растворителе, распыляется до мельчайших капелек в сухом горячем воздухе. Благодаря большой удельной поверхности аэрозоля испарение идет очень интенсивно и сушка осуществляется за 15—20 с. Таким способом получают сухие молоко, кровь, альбумин.

Часто аэрозоли нежелательны, так как могут приносить большой материальный ущерб. В очень многих производствах вместе с дымом в воздух выбрасываются громадные количества ценных веществ, которые загрязняют окрестности, уничтожают растительность и отрицательно влияют на здоровье людей. Особенно опасны аэрозоли для людей, работающих на производствах, на которых возможно образование

мельчайших твердых частиц. Даже химически инертные вещества в виде аэрозолей могут вызвать ряд легочных заболеваний.

Особое место среди аэрозолей занимают биоаэрозоли. Это микроорганизмы, в том числе вирусы, пыльца и споры растений, взвешенные в воздухе. Пыльца, выделяемая цветущими растениями, легко переносится потоками воздуха и, попадая в дыхательные пути, вызывает у некоторых людей заболевание — аллергию. Биоаэрозоли, особенно аэрозоли вирусов, способствуют распространению инфекционных болезней.

Пыли многих веществ образуют с воздухом взрывоопасные смеси и поэтому могут быть причиной серьезных аварий на производствах. Взрыв — одна из разновидностей реакции горения, протекающая очень быстро с выделением тепла и большого количества газообразных продуктов сгорания.

В настоящее время в связи с усилением охраны природы большое внимание уделяется совершенствованию методов очистки воздуха от взвешенных в нем частиц перед выбросом его в атмосферу, т. е. разрабатываются методы разрушения аэрозолей.

Существует много методов разрушения аэрозолей, в основе которых лежат такие процессы, как инерционное осаждение, фильтрация, электростатическое осаждение и коагуляция. Выбор метода разрушения зависит от вида аэрозоля (химической природы и размера его частиц).

Инерционное осаждение проводят в устройствах, называемых циклонами. Циклон представляет собой металлический цилиндр, в котором поток воздуха с частицами пыли движется по спирали. При этом частицы отбрасываются на стенки и оседают на них. Циклоны применяют для разделения грубых аэрозолей с крупными частицами.

Мелкие частицы можно отделить с помощью тканевых или волокнистых фильтров. В качестве фильтров обычно применяют хлопчатобумажные, синтетические или шерстяные ткани. Действие этих фильтров основано на механическом задержании частиц, не проходящих через поры ткани.

Электростатическое осаждение аэрозолей осуществляется с помощью электрофильтра. Воздух с частицами пыли проходит по трубе между двумя электродами, одним из которых служит проволока, а другим — заземленный корпус трубы. На электроды подается напряжение 25—100 кВ. В этих условиях возникает

электрический (коронный) разряд и поток электронов ионизирует молекулы газа, находящегося между электродами. Образующиеся ионы адсорбируются частицами аэрозоля и сообщают им заряд, под действием которого частицы пыли осаждаются на аноде (стенках трубы).

Один из методов разрушения облаков и туманов основан на коагуляции аэрозолей. Ее осуществляют распылением в аэрозоль гигроскопических веществ или твердого диоксида углерода, частицы которых становятся центрами конденсации или кристаллизации.

## 5. Порошки

При дроблении и измельчении твердых тел получают дисперсные системы, которые принято называть порошками.

**Порошки** — это грубодисперсные системы, частицы которых имеют большие размеры и видны визуально.

К типичным порошкам относятся мука, сахарная пудра, какао.

Важной характеристикой порошков является их дисперсность, и поэтому существует много методов определения размера частиц порошков. Наиболее распространен ситовой анализ, при котором порошок просеивают через набор сит с отверстиями различных размеров.

Характерной особенностью порошков является их свойство переходить в псевдооживленное состояние. Если порошок поместить в сосуде с пористым дном, то, пропуская через него снизу воздух с постепенно увеличивающейся скоростью, можно изменить свойства порошка. При малых скоростях воздух проходит через порошок, не изменяя его объема. При достижении определенной скорости воздуха слой порошка равномерно расширяется в результате того, что твердые частицы начинают интенсивно перемещаться относительно друг друга. По мере расширения слоя увеличивается его текучесть, т. е. порошок приближается по этому свойству к жидкости. С увеличением давления воздуха слой порошка становится похожим на кипящую жидкость, отчего и получил название «кипящего слоя». Порошки в псевдооживленном состоянии благодаря текучести легко перемещаются по наклонной плоскости, что используется в промышленных транспортных желобах. Некоторые порошки переходят в текучее состояние при осторожном пересыпании. Однако для ряда порошков пересыпание приводит к образованию крупных, но не очень прочных

сферических частиц – гранул, Более, прочные гранулы получаются при механическом уплотнении предварительно увлажненных порошков или порошков, в которые добавлены склеивающие вещества.

## 6. Дисперсные системы с твёрдой дисперсионной средой

Согласно классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию возможно существование дисперсных систем с твердой дисперсионной средой. В зависимости от размеров частиц они могут быть коллоидными, микрогетерогенными и даже грубодисперсными системами с газовой, жидкой или твердой дисперсной фазой. В природе и технике эти системы широко распространены, но изучены они гораздо в меньшей степени, чем лиозоли или аэрозоли.



Наибольшее практическое значение имеют твердые дисперсные системы с газовой дисперсной фазой. Такие системы можно назвать твердыми пенами. В этих системах довольно крупные пузырьки газа отделены друг от друга тонкими твердыми стенками. Примером природной твердой пены является пемза. Это очень легкая горная порода вулканического происхождения. Она образуется при извержении

вулканов в результате застывания и вспучивания лавы, насыщенной газами. Средняя плотность пемзы составляет  $400\text{—}900\text{ кг/м}^3$ , т. е. в воде она не тонет. Ее применяют как абразивный материал и как заполнитель для легких бетонов.

К твердым пенам можно отнести также искусственные строительные и изоляционные материалы: ячеистые бетоны, пеностекло, пенопласта и др. Ячеистые бетоны получают или смешиванием цементного теста с устойчивой жидкой пеной, или введением в жидкую цементную массу газообразователя. После затвердевания образуется твердый пенообразный материал, обладающий высокими теплоизоляционными свойствами. Размер пор в ячеистом бетоне находится в пределах  $0,8\text{—}2\text{ мм}$ . Плотность пенобетона составляет  $300\text{—}500\text{ кг/м}^3$ , а обычного бетона  $2200\text{—}2400\text{ кг/м}^3$ .

Пеностекло получают при плавлении стекла с газообразователями, которые, разлагаясь при высокой температуре, выделяют газ. При застывании получается

твердая пена стекла. Этот материал обладает высокой водостойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами, низкой средней плотностью (200—300 кг/м<sup>3</sup>). Плиты из пеностекла можно обрабатывать (пилить, сверлить).

Пенопластами называют газонаполненные пластмассы, у которых ячейки, содержащие газ, отделены друг от друга тонкими стенками. По строению пенопласты — это типичные пены. В отличие от пенопластов у поропластов ячейки сообщаются друг с другом. Очень часто ячеистая и пористая структуры образуются одновременно, в результате получают газонаполненные пластмассы со смешанной структурой. Поропласты проницаемы для газов и воды, но обладают хорошими звукоизоляционными свойствами, пенопласты имеют хорошие тепло- и электроизолирующие свойства.

Из вспененных пластмасс особое место занимают эластичные пеноматериалы — поролон. Это хорошие тепло- и звукоизоляционные материалы и вследствие очень низкой плотности являются эффективными утеплителями и амортизационными прокладками. К дисперсным системам с твердой дисперсионной средой можно отнести капиллярно-пористые тела, в которых газовая фаза сосредоточена в узких капиллярах. Типичное капиллярно-пористое тело представляет собой обычная древесина. Шерстяные, хлопчатобумажные и другие ткани, фетр, войлок, бумага, картон — все это дисперсные системы с твердой дисперсионной средой и газовой дисперсной фазой. Для них характерна гетерогенность и большая поверхность раздела между фазами. Гораздо более редки твердые дисперсные системы с жидкой дисперсной фазой, которые можно было бы называть твердыми эмульсиями. К твердым эмульсиям при низких температурах можно отнести маргарин, в твердой жировой основе которого распределены капельки воды. Набухшие в воде или в другой жидкости капиллярно-пористые тела (древесина, ткани) так же представляют собой твердые системы с жидкой дисперсной фазой.

Наибольшее распространение имеют дисперсные системы с твердой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой (твердые золи). К ним относятся многие природные и искусственные самоцветы, цветные стекла, эмали, сплавы некоторых металлов. Так, один из самых красивых красных самоцветов — рубин — представляет собой кристаллический оксид алюминия, в котором распределены коллоидные частицы оксидов хрома и железа. Синий самоцвет сапфир — также

твердый коллоидный раствор оксидов титана и железа в кристаллическом оксиде алюминия. В настоящее время получают синтетические рубины и сапфиры из чистого оксида алюминия, в который добавлены соответствующие оксиды металлов.

Примером твердого золя является рубиновое стекло, состоящее из стеклянной массы с распределенными в ней коллоидными частицами металлического золота. В России рубиновое стекло было изготовлено впервые М. В. Ломоносовым.

Дисперсными системами с твердой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой можно считать стеклопластики, состоящие из стеклянного волокна с нитями диаметром 10—150 мкм и синтетического полимерного связующего. Стеклопластики легко формуются, очень прочны и практически не подвергаются атмосферной коррозии. Они широко используются в авто-, авиа- и судостроении; в различных отраслях промышленности применяют стеклопластиковые трубы и ёмкости.

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Чем отличаются микрогетерогенные дисперсные системы от коллоидных систем?
2. Что называется суспензией и какой вид устойчивости для нее характерен?
3. Что такое эмульсии и как их классифицируют?
4. Какие известны методы стабилизации эмульсий?
5. Какими свойствами должен обладать эмульгатор?
6. Как можно разрушить эмульсию?
7. Какие дисперсные системы называются пенами?
8. От чего зависит устойчивость пены? Как можно разрушить пену?
9. Что такое аэрозоли и какие их основные свойства?
10. Какова причина возникновения электрического заряда у частиц аэрозоля?
11. Чем объясняется взрывоопасность некоторых аэрозолей?
12. Какие дисперсные системы называются порошками, чем они отличаются от аэрозолей?
13. Какое практическое значение имеют дисперсные системы с твердой дисперсионной средой?

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гельфман, М.И. Коллоидная химия [Текст] / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – 5-е изд., стер. – СПб.: Лань, 2010. – 332, [4] с.
2. Заплишний В.Н. Физическая и коллоидная химия: учебник для с/х. вузов. – Краснодар, ГУП «Печатный двор Кубани», 2001. – 344 с.
3. Родин, В.В. Основы физической, коллоидной и биологической химии: курс лекций [Электронный ресурс]. – Изд-во: СтГАУ (Ставропольский государственный аграрный университет), 2012. – 124 с. / [www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com).
4. Физическая и коллоидная химия. Направление 110100.62 «Агрохимия и агропочвоведение» [Электронный ресурс] : учебно-метод. комплекс дисциплины Б2.В2/ сост. А.Н. Васюкова; ДальГАУ. ТФ. – 10,7 Мб. – Благовещенск : ДальГАУ, 2013. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM)
5. Физическая химия . В 2 кн. : Учеб. для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др; Под ред. К. С. Краснова. – 3-е изд, испр. – М: Высш. шк.  
Кн.1: Строение вещества. Термодинамика, 2001  
Кн.2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – 2001. – 318, [2] с.
6. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Электронный ресурс]. – Изд-во: «Лань», 2010. – 416 с. / [www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com).