

Физическая и коллоидная химия

Библиография Физическая и коллоидная химия [Электронный ресурс] / Беляев А.П., Кучук В.И.,

Евстратова К.И. и др. / Под ред. А.П. Беляева - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2010. -

<http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970414415.html>

Авторы Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. и др. / Под ред. А.П. Беляева

Издательство ГЭОТАР-Медиа

Год издания 2010

Прототип Электронное издание на основе: Физическая и коллоидная химия: учебник. Беляев А.П., Кучук В.И., Евстратова К.И. и др. / Под ред. А.П. Беляева. 2010. - 704 с.: ил. - ISBN 978-5-9704-1441-5.

Аннотация Учебник соответствует программе по физической и коллоидной химии для фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских высших учебных заведений. Изложены основы термодинамики и молекулярной спектроскопии; приведены материалы по теории растворов, фазовым равновесиям, электрохимии, химической кинетике, гомогенному и гетерогенному катализам, физикохимии, поверхностным явлениям, свойствам коллоидных систем, аэрозолей и порошков, суспензий и эмульсий, поверхностноактивных и высокомолекулярных веществ. Показано значение физической и коллоидной химии для фармации.

Гриф Гриф УМО по медицинскому и фармацевтическому образованию вузов России.

Оглавление

Физическая и коллоидная химия.....	1
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	9
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	10
ВВЕДЕНИЕ.....	12
§1. Предмет и значение физической и коллоидной химии.....	12
§2. Основные разделы физической и коллоидной химии и их значение для фармации.....	14
ГЛАВА 1. НУЛЕВОЙ И ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ.....	17
§1.1. Термодинамическая система и окружающая среда.....	17
§1.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства.....	18
§1.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные.....	20
§1.4. Внутренняя энергия.....	24
§1.5. Энтальпия.....	25
§1.6. Теплота и работа.....	26
§1.7. Нулевой закон термодинамики. Тепловое равновесие.....	27
§1.8. Первый закон термодинамики.....	27

§1.9. Применение первого закона термодинамики для изобарного и изохорного процесса	28
§1.10. Тепловые эффекты. Стандартное состояние. Закон Гесса	31
§1.11. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов.....	34
§1.12. Методы расчета теплового эффекта	37
§1.13. Теплоемкость.....	40
§1.14. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа	42
Вопросы для самопроверки	45
ГЛАВА 2. ЭНТРОПИЯ. ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	47
§2.1. Энтропия.....	47
§2.2. Закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики).....	49
§2.3. Третий закон термодинамики	52
§2.4. Расчет изменений энтропии	52
§2.5. Фундаментальное уравнение для закрытых систем	57
§2.6. Термодинамические потенциалы.....	57
§2.7. Термодинамические потенциалы и работа	60
§2.8. Энтропия как мера связанной энергии	61
§2.9. Термодинамические потенциалы и их частные производные	62
§2.10. Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема	64
§2.11. Зависимость изобарного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса-Гельмгольца ..	66
§2.12. Химический потенциал идеального газа	67
§2.13. Фугитивность и активность.....	68
Вопросы для самопроверки	71
ГЛАВА 3. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ.....	71
§3.1. Общая характеристика растворов	71
§3.2. Способы выражения концентрации растворов.....	73
§3.3. Термодинамика идеальных газовых смесей	74
§3.4. Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля	76
§3.5. Термодинамика идеальных растворов	78
§3.6. Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри	80
§3.7. Активность. Коэффициент активности.....	82
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ	84
§4.1. Условие химического равновесия.....	84
§4.3. Равновесие простых газовых реакций	87
§4.4. Равновесие реакций в растворах	90

§4.5. Уравнение изотермы химической реакции.....	91
§4.6. Стандартный потенциал образования.....	92
§4.7. Влияние внешних условий на равновесие	95
§4.8. Уравнение изобары и изохоры.....	96
Вопросы для самопроверки	105
ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ	105
§5.1. Условия равновесия фаз.....	105
§5.2. Правило фаз Гиббса	107
§5.3. Фазовые переходы. Сосуществование фаз	111
§5.4. Уравнение Клапейрона.....	112
§5.5. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	115
§5.6. Диаграмма состояния	117
§5.7. Диаграмма состояния воды.....	118
Вопросы для самопроверки	120
ГЛАВА 6. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА	121
§6.1. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.....	121
§6.2. Понижение температуры замерзания	125
§6.3. Повышение температуры кипения раствора твердого нелетучего вещества в жидкости..	127
§6.4. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методом.....	129
Вопросы для самопроверки	131
ГЛАВА 7. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ.....	132
§7.1. Общие положения	132
§7.2. Значение фазовых диаграмм для фармации	132
§7.3. Анализ диаграмм состояния.....	133
§7.4. Равновесия кристалл - жидкий раствор. Классификация.....	134
§7.5. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	134
§7.6. Феноменологическое описание процесса кристаллизации системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии	137
§7.7. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии.....	140
§7.8. Феноменологическое описание процесса кристаллизации	142
§7.9. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии ее компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно.....	144

§7.10. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.....	147
§7.11. Равновесие жидкость-жидкость. Ограниченно растворимые жидкости	151
§7.12. Равновесие жидкость-пар. Взаимно растворимые жидкости.....	155
§7.13. Равновесие жидкость-пар. Взаимно несмешивающиеся жидкости	164
Вопросы для самопроверки	167
ГЛАВА 8. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ	167
§8.1. Закон распределения	167
§8.2. Диаграмма состояния трехкомпонентных систем.....	169
§8.3. Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкой смеси.....	175
Вопросы для самопроверки	177
ГЛАВА 9. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И РАЗДЕЛЕНИЯ	177
§9.1. Термический анализ	178
§9.2. Дифференциальный термический анализ.....	182
§9.3. Методы очистки веществ	183
§9.4. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки	186
§9.5. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация.....	188
§9.6. Методы разделения азеотропных смесей	194
§9.7. Экстракция.....	195
Экстракции способствует:	197
§9.8. Экстракция типа твердое тело – жидкость	199
Вопросы для самопроверки	200
ГЛАВА 10. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ.....	201
§10.1. Растворы электролитов	201
§10.2. Равновесие электролитической диссоциации.....	203
§10.3. Кислотно-основное равновесие	204
§10.4. Термодинамическая константа диссоциации. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора	210
§10.5. Гидролиз. Расчет рН гидролизированных растворов	212
§10.6. Буферные растворы. Расчет рН буферных растворов	216
Вопросы для самопроверки	220
ГЛАВА 11. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ	221
§11.1. Причины электролитической диссоциации	221
§11.2. Активности электролитов	224

Вопросы для самопроверки	229
ГЛАВА 12. РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ	230
§12.1. Общие положения	230
§12.2. Феноменология возникновения электродного потенциала	230
§12.3. Электродные потенциалы	233
§12.4. Гальванические элементы. Электродвижущая сила (э.д.с). Измерение э.д.с.	235
§12.5. Диффузионный потенциал	239
§12.6. Способы обозначений для гальванических элементов	240
§12.7. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста	241
§12.8. Основное уравнение потенциала электрода	243
§12.9. Экспериментальное определение электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод	244
§12.10. Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов	247
§12.11. Потенциометрическое определение физико-химических величин	259
§12.12. Потенциометрия	265
Вопросы для самопроверки	268
ГЛАВА 13. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	269
§13.1. Неравновесные электродные процессы	269
§13.2. Электролиз	269
§13.3. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Выход вещества по току	271
§13.4. Скорость электрохимических процессов	272
§13.5. Потенциал разложения и перенапряжение	273
§13.6. Электродная поляризация	274
§13.7. Полярография	279
§13.8. Амперометрическое титрование	283
§13.9. Электрохимическая коррозия металлов	288
Вопросы для самопроверки	289
ГЛАВА 14. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ	290
§14.1. Движение ионов в электрическом поле. Удельная электрическая и молярная (эквивалентная) проводимость растворов электролитов. Закон Кольрауша	290
§14.2. Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов	297
§14.3. Числа переноса	299
§14.4. Измерение электрической проводимости растворов электролитов	301
§14.5. Кондуктометрия	303
Вопросы для самопроверки	310

ГЛАВА 15. ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.....	311
§15.1. Основные понятия квантовой механики.....	311
§15.2. Квантово-механическое объяснение строения атома.....	313
§15.3. Атомные уровни энергии	316
§15.4. Связь строения атома с периодической системой Д.И. Менделеева	318
§15.5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону.....	319
§15.6. Химическая связь и ее параметры	319
§15.7. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь	325
§15.8. Электронные термы молекулы.....	328
Вопросы для самопроверки	331
ГЛАВА 16. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ .	332
§16.1. Электромагнитное излучение	332
§16.2. Атомная спектроскопия	334
§16.3. Фотометрия.....	338
§16.4. Инфракрасная спектроскопия	341
§16.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния	353
§16.6. Радиоспектроскопия, ЭПР и ЯМР.....	354
§16.7. Дипольный момент.....	357
§16.8. Диэлектрическая проницаемость	357
§16.9. Поляризация	359
§16.10. Явление преломления света. Показатель преломления.....	360
§16.11. Молярная рефракция.....	363
§16.12. Магнитные свойства вещества	365
§16.13. Оптическая активность веществ и поляризация света	366
§16.14. Поляриметрия	369
Вопросы для самопроверки	370
ГЛАВА 17. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	371
§17.1. Скорость реакции	372
§17.2. Кинетическое уравнение	373
§17.3. Кинетика реакций в статических условиях	374
§17.4. Методы определения порядка химических реакций	380
§17.5. Сложные реакции	382
§17.6. Цепные реакции.....	388
§17.7. Фотохимические реакции.....	393
§17.8. Принцип детального равновесия	396

§17.9. Кинетика гетерогенных процессов	397
§17.10. Влияние температуры на скорость реакции	400
§17.11. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений.....	404
§17.13. Влияние растворителя на кинетику химической реакции.....	409
17.14. Влияние ионной силы на скорость реакции	410
Вопросы для самопроверки	417
ГЛАВА 18. КАТАЛИЗ.....	417
§18.1. Общие положения и закономерности катализа	417
§18.2. Гомогенный катализ.....	419
§18.3. Кислотный и основной катализ.....	421
§18.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями	422
§18.5. Ферментативный катализ.....	422
§18.6. Гетерогенный катализ	425
ГЛАВА 19. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ	427
§19.1. Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение.....	428
§19.2 Факторы, влияющие на поверхностное натяжение.....	432
§19.3. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества.....	437
§19.4. Уравнение адсорбции Гиббса	441
§19.5. Смачивание. Инверсия смачивания. Растекание. Поверхностные пленки	443
§19.6. Когезия. Адгезия. Флотация.....	460
§19.7. Методы определения поверхностного натяжения.....	465
ГЛАВА 20. АДСОРБЦИЯ	472
§20.1. Сорбция. Виды адсорбции	472
§20.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе	475
§20.3. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ. Анализ изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение размеров молекул ПАВ	478
§20.4. Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции.....	481
§20.5. Закономерности адсорбции на твердых адсорбентах. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах	493
§20.6. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя (ДЭС). Ионный обмен	498
ГЛАВА 21. ХРОМАТОГРАФИЯ	508
§21.1. Сущность и классификация хроматографии	508
§21.2. Основные хроматографические параметры.....	512
ГЛАВА 22. ПРИРОДА И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	526
§22.1. Историческое развитие науки о коллоидах	527

§22.2 Классификация по размеру частиц (дисперсности)	529
§22.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз	532
§22.4. Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы.....	533
§22.5. Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой	534
§22.6. Растворы высокомолекулярных соединений.....	535
ГЛАВА 23. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	536
§23.1. Броуновское движение	536
§23.2. Диффузия.....	538
§23.3. Осмотическое давление.....	541
§23.4. Седиментация в дисперсных системах и седиментационный анализ.....	544
ГЛАВА 24. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.....	555
§24.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем	555
§24.2. Рассеяние света.....	555
§24.3. Поглощение света.....	559
§24.4. Оптическая анизотропия	561
§24.5. Оптические методы анализа дисперсности	561
ГЛАВА 25. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЗАРЯД КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ, ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.....	570
§25.1. Теории строения двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС.....	570
§25.2. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя	576
§25.3. Строение коллоидных частиц лиофобных золей.....	580
ГЛАВА 26. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ	595
§ 26.1. Конденсационные методы получения коллоидных систем	595
§ 26.2. Получение коллоидных систем методами диспергирования.....	600
§ 26.3. Методы очистки коллоидных растворов	610
§ 26.4. Некоторые свойства мембран для диализа и ультрафильтрации.....	617
ГЛАВА 27. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.....	619
§27.1. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Виды устойчивости	619
§27.2. Агрегация и устойчивость гидрофобных золей	621
§27.3. Факторы устойчивости дисперсных систем	622
§27.4. Теории устойчивости и коагуляции.....	623
§27.5. Скорость коагуляции.....	630
§27.6. Закономерности коагуляции гидрофобных золей под действием электролитов	634
ГЛАВА 28. КЛАССЫ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ.....	649
§28.1. Аэрозоли и порошки.....	649

§28.2. Суспензии	656
§28.3. Эмульсии	659
§28.4. Пены.....	672
ГЛАВА 29. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПАВ	675
§ 29.1. Классификация и общая характеристика ПАВ.....	675
§ 29.2. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ. Число ГЛБ.....	678
§ 29.3. Мицеллярные растворы ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация	680
§ 29.4. Применение ПАВ в фармации	689
ГЛАВА 30. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВМС	691
§30.1. Классификация ВМС. Структура, форма и гибкость макромолекул.....	691
§ 30.2. Фазовые состояния ВМС.....	698
§ 30.3. Взаимодействие ВМС с растворителем. Набухание	700
§ 30.4. Свойства растворов ВМС.....	705
§30.5. Полиэлектролиты	707
§ 30.6. Осмотическое давление растворов ВМС (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана	709
§ 30.7. Гели и студни.....	714
ГЛАВА 31. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	720
§30.1. Реологические свойства коллоидных систем. Ньютоновские жидкости.....	720
§31.2. Аномалия вязкости. Неньютоновские жидкости и структурированные системы	728
§31.3. Методы определения вязкости.....	736
§31.4. Вязкость растворов ВМС	740
§ 31.5. Определение молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом.....	740

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

СИ - система интернациональная

СВЭ - стандартный водородный электрод

ЭДС - электродвижущая сила

ТЭ - точка эквивалентности

КР - комбинационное рассеяние

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

ЯМР - ядерно-магнитный резонанс

ТАС - теория активных столкновений

ПИВ - поверхностно-инактивные вещества

ПАВ - поверхностно-активные вещества

ККМ - критическая концентрация мицеллообразования

ДЭС - двойной электрический слой

ПОИ - потенциалобразующие ионы

ТСХ - тонкослойная хроматография

ВМС - высокомолекулярные соединения

ИЭТ - изоэлектрическая точка

ДЛФО - современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была создана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (1937), Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941)

ГЛБ - гидрофильно-липофильный баланс

ДТА - дифференциальный термический анализ

АЭС - атомно-эмиссионная спектроскопия

ААС - атомно-абсорбционная спектроскопия

АФС - атомно-флуоресцентная спектроскопия

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1990 г. издательством «Высшая школа» был выпущен учебник «Физическая и коллоидная химия» для студентов фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских вузов, являвший собой учебный курс физической и коллоидной химии, читаемый в Ленинградском химико-фармацевтическом институте для студентов-фармацевтов. Книга сразу нашла своего читателя, была издана тиражом в десятки тысяч экземпляров, почти на два десятилетия стала

основной литературой для многих и многих студентов, изучающих физическую и коллоидную химию. Учебник к сегодняшнему дню «зачитан до дыр».

Прошло семнадцать лет; другой стала учебная программа, во многом другими стали требования к фармацевту, другим стало высшее образование и уровень студентов, другой стала даже страна - настоятельно назрела необходимость в новом учебнике, тем более что близиться реальное вхождение нашего высшего образования в Болонский процесс, предполагающий сделать основой подготовки специалиста самостоятельную работу студента с книгой.

Не скажешь, что в последнее десятилетие не издавались учебники и учебные пособия по физической и по коллоидной химии. Может быть, их было даже слишком много. Однако они оказывались либо слишком сложными для второкурсника-фармацевта, либо, наоборот, были слишком приблизительными. Учебника промежуточного уровня, в котором бы объемно и равномерно был изложен общий курс физической и коллоидной химии, создающий необходимый фундамент для понимания химии, за эти годы по мнению авторов не появилось.

Книга, предлагаемая нами, задумана как учебник промежуточного уровня. Основная часть материала разрабатывалась в процессе преподавания курса физической и коллоидной химии студентам 2-3-го курсов в Санкт-Петербургской химико-фармацевтической государственной академии. Однако изложение не является только качественным: всюду, где представлялось возможным, привлекались количественные выводы. Разумеется, физические модели и теоретические рассуждения не столь глубоки, как в университетских курсах, тем не менее мы полагаем, что основные представления изложены верно, и студенту, который начнет впоследствии изучать расширенные курсы, не придется переучиваться заново.

Авторы мыслили представить физическую и коллоидную химию, насколько это возможно, в том виде, в каком она используется профессионалами. Нашей особой задачей было естественное введение в общий курс идей квантовой химии, статистической физики, молекулярной спектроскопии и нанотехнологии.

Всякая книга несет на себе отпечаток личности авторов - отпечаток их интересов, пристрастий и вкусов. По этой причине не следует судить о книге по тому, чего в ней нет.

Разумеется, право на собственное мнение имеет не только автор, но и читатель, и ему и только ему, судить насколько удалось авторам решить поставленные задачи. Мы будем признательны за любые критические замечания, сделанные в наш адрес.

ВВЕДЕНИЕ

§1. Предмет и значение физической и коллоидной химии

Начало Библии, как ничто другое, письменно указывает нам на величие науки: наука учит познавать, «делает человека равным Богу». Но познать - это не просто узнать; познать - значит уметь объяснить. Алхимия была искусством до тех пор, пока аккумулировала экспериментальные результаты, пока не имела эффективного способа систематизации знаний, но стала наукой, когда, научилась объяснять и предсказывать. Наиболее эффективным способом, придуманным человеком для систематизации знаний, стала теория, а теоретической основой современной химии стала наука, получившая название *физической химии*.

Физическая химия представляет собой науку, объясняющую химические явления и устанавливающую их закономерности на основе общих принципов физики.

Название физической химии введено М.В. Ломоносовым (1752-1753); им же впервые дано ее определение, сформулированы предмет и задачи, установлен один из основных законов - закон сохранения массы при химических превращениях. Выделение физической химии в самостоятельную отрасль химической науки произошло в конце XIX в., когда физическая химия стала учебной дисциплиной во всех вузах, готовивших специалистов по естественным наукам. Не вызывала сомнений необходимость физико-химических знаний и для фармацевтов. Уже через год (1919) после учреждения первого в России высшего фармацевтического учебного заведения (Петроградского химико-фармацевтического института) в нем была образована кафедра физической химии во главе с Н.Н. Ефремовым, впоследствии известным ученым, заслуженным деятелем науки РСФСР.

Мир, познаваемый нами с помощью ощущений, состоит из макроскопических объектов, т.е. из объектов, которые велики по сравнению с атомными размерами

и образованы огромным числом молекул. Этот мир чрезвычайно разнообразен и сложен, он включает в себя газы, жидкости, твердые тела и биологические объекты. Изучением этих объектов занимаются физика, химия, биология и многие другие науки. Физическая химия решает бесконечно трудную и интересную задачу установления фундаментальных законов, характеризующих любые макроскопические объекты.

Объектами физической химии являются любые системы, в которых *могут протекать* химические превращения. Физическая химия изучает происходящие в этих системах изменения, сопровождающиеся переходом химической формы движения в различные физические формы движения - тепловую, лучистую, электрическую и т.д. Физическая химия изучает химические процессы не сами по себе, а в неразрывной связи с сопровождающими их физическими явлениями - выделением (поглощением) теплоты, энергии излучения, прохождением электрического тока и др.

Основная задача современной физической химии - выявление детального механизма явлений, изучение и объяснение основных закономерностей, определяющих направление химических процессов, скорости их протекания, влияния на них среды, примесей, излучения и других внешних факторов, установление связи между строением вещества и его реакционной способностью.

На первом этапе развития физическая химия ограничивалась изучением макроскопических, непосредственно наблюдаемых характеристик систем и процессов. Главными ее разделами были химическая термодинамика и химическая кинетика. Сегодня ее структура значительно расширилась. Наряду с традиционными разделами она включает в себя учение о строении атома, ионов и молекул, коллоидную химию, отдельные разделы фотохимии и электрохимии, служит теоретической основой неорганической, органической, фармацевтической и аналитической химии, а также химической и физико-химической технологий.

Коллоидная химия первоначально была лишь разделом физической химии, однако успехи ученых, работающих в данной области и постоянно возрастающие потребности человечества в новых материалах, сделали ее не просто самостоятельной наукой, а сформировали целое научное направление - нанотехнологию, рассматриваемое в настоящее время в качестве приоритетного пути развития мировой науки.

Коллоидное состояние вещества - это состояние, в котором вещество находится в высокодисперсном (сильно раздробленном) виде; отдельные его частицы являются не молекулами, а кластерами, распределенными в среде растворителя и состоящими из множества молекул. Благодаря сильно развитой поверхности свойства коллоидных систем, существенно отличаются от объемных объектов, в значительной мере определяются поверхностными явлениями, позволяют управлять ими через физическую и химическую модификацию поверхности.

Поэтому

коллоидная химия, занимающаяся изучением коллоидных систем, может рассматриваться в качестве физической химии высокодисперсных гетерогенных систем.

§2. Основные разделы физической и коллоидной химии и их значение для фармации

Термодинамика и химическая кинетика по историческим причинам являются основными разделами физической и коллоидной химии. Наряду с ними в нее сегодня включают учение о строении атома, ионов и молекул, коллоидную химию, отдельные разделы фотохимии и электрохимии. Строгое выделение проблем физической химии из физики и химии невозможно, да и вряд ли нужно. Здесь же ограничимся рассмотрением лишь тех разделов, которые чаще всего связывают с физической химией.

Строение вещества изучается, прежде всего, квантовой химией, экспериментальной базой которой сегодня наиболее эффективно выступает спектроскопия. Подавляющее большинство лекарственных веществ представляют собой сложные органические соединения с несколькими функциональными группами в молекуле. Химическая структура соединений определяет их биологическую активность. Установление химической структуры и выяснение ее связи с биологической активностью представляет собой одну из важнейших задач фармации, решаемых с помощью физической химии.

Термодинамика разрабатывает способы, позволяющие вычислить свойства вещества, располагая сведениями об индивидуальных молекулах.

Термодинамика дает точные соотношения между измеряемыми свойствами системы и отвечает на вопрос, насколько глубоко пройдет та или иная химическая реакция, прежде чем будет достигнуто равновесие.

Термодинамический метод является *одним из самых мощных*

методов физической химии, позволяющим предсказывать результаты процессов, и поэтому трудно переоценить значение термодинамики для фармации, связанной с химическим синтезом и биологическими реакциями. Учитывая важную роль термодинамики, первая часть книги посвящается ей. К счастью, термодинамика может быть почти полностью разработана без сложного математического аппарата.

Фазовые равновесия определяют свойства и стабильность свойств во времени многих функциональных веществ, в том числе и лекарственных. Учение о фазовых равновесиях позволяет осознанно выбирать условия синтеза и очистки лекарственных препаратов, решать вопросы совместимости при изготовлении лекарственных форм, предсказывать возможности взаимодействия между отдельными компонентами.

Теория растворов ставит целью объяснение и предсказание свойств растворов исходя из свойств растворенного вещества и растворителя. Для фармации имеет большое значение электролитическая диссоциация, рН, буферное действие, активность электролитов. Учение о растворах является основой для приготовления большинства жидких лекарственных препаратов.

Электрохимия является фундаментом таких методов анализа, как кондуктометрия, потенциометрия, полярография, вольт- и амперометрия, широко сегодня применяемых в контроле производств лекарственных веществ и в анализе готовых фармакопейных препаратов.

Кинетика и катализ занимаются изучением скоростей химических реакций, изучением зависимостей скоростей реакций от строения молекул, участвующих в реакциях, от внешних условий и внешних воздействий.

Производство лекарственных веществ представляет собой многостадийный процесс. Изучение скорости технологических процессов и применение веществ, ускоряющих реакции, позволяют повысить эффективность производства.

Наиболее удивительными веществами, катализирующими множество реакций в живых существах, являются ферменты. Отсюда следует их важное значение для фармации. Осознанное применение механизма действия любого фермента возможно только на основе установления его химической природы и знания общей теории катализа.

Физикохимия поверхностных явлений сегодня является, прежде всего, основой магистрального развития современной технологии - нанотехнологии. Она занимается изучением процессов, происходящих на границе раздела фаз, в том

числе и адсорбцией, широко применяемой для очистки воды и производственных растворов. Адсорбция применяется для удаления ядов и передозированных лекарств из желудочно-кишечного тракта, для удаления токсичных продуктов обмена из крови.

Хроматография представляет собой физико-химический метод разделения смесей, основанный на равновесном распределении компонентов между двумя несмешиваемыми фазами - неподвижной и подвижной. Она, в отличие от других методов, является методом дина-

мическим. В ней обеспечивается многократность актов сорбции - десорбции, разделяемых компонентов. Этим обусловлена большая эффективность разделения, часто столь необходимая при приготовлении лекарственных препаратов.

Приоритет на хроматографию, причем никем не оспариваемый, принадлежит русскому ученому М.С. Цвету (1903). Сегодня хроматография - это универсальный, широко востребованный, экспрессный и высокочувствительный метод, в разработке которого приняли участие более десятка нобелевских лауреатов.

Молекулярно-кинетические, реологические и оптические свойства коллоидных систем включают такие явления, как седиментация коллоидных частиц, их движение, вязкость коллоидных растворов, рассеяние ими света и др. На их основе разрабатываются и совершенствуются технологии и методы анализа мягких лекарственных форм, растворов высокомолекулярных веществ и т.д.

Электрокинетические явления с наибольшей практической эффективностью реализованы в электрофорезе. Его используют для ускоренного введения лекарственных веществ в организм, для разделения сложных лекарственных смесей, для определения знака заряда коллоидных частиц.

Методы получения и очистки коллоидных растворов применяются в технологиях получения лекарственных препаратов на основе конденсации и диспергирования.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем является основой для получения стабильных лекарственных препаратов, представляющих собой золи и эмульсии.

Высокомолекулярные вещества (ВМВ) весьма широко применяются в различных отраслях производства, в научных исследованиях, в медицине и фармации. Они используются в качестве кровезаменителей, основы для мазей,

оболочек таблеток, стабилизаторов эмульсий, а также как материалы для протезирования зубов, сосудов, клапанов сердца и т.д.

ГЛАВА 1. НУЛЕВОЙ И ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

§1.1. Термодинамическая система и окружающая среда

Термодинамика - раздел физической химии, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия и процессы перехода между этими состояниями.

Система - это рассматриваемая часть материальной вселенной, отделенная от окружающей среды замкнутой поверхностью - границей.

Если система имеет размеры, позволяющие использовать для ее описания величины, определенные макроскопическими измерениями, система называется макроскопической.

Граница, окружающая систему, может обладать разными свойствами. В зависимости от этих свойств различают *открытые, закрытые и изолированные (замкнутые) системы*.

Открытая система имеет границу, позволяющую ей обмениваться с окружающей средой энергией и веществом (например, открытая колба с раствором, из которой может испаряться растворитель и которая может нагреваться и охлаждаться окружающей средой).

Закрытая система имеет границу, не позволяющую системе обмениваться с окружающей средой веществом, но допускающая обмен энергией и работой.

Например, плотно закрытая колба с раствором, из которой не может испаряться растворитель, но она может нагреваться и охлаждаться окружающей средой.

Изолированная система окружена границей, исключаяющей любое взаимодействие с окружающей средой.

Открытые и закрытые системы могут претерпевать изменения (передача теплоты от более нагретой части к менее нагретой, взаимные пре-

вращения энергии, выравнивание концентраций), при которых могут изменяться как сами системы, так и окружающая среда. Внутри же изолированной системы любые превращения не изменяют ее внутренней энергии и не вызывают изменений окружающей среды.

§1.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства

Если про систему говорят, что она находится в некотором определенном состоянии, то это значит, что каждое из ее свойств имеет конкретное численное значение.

Свойства системы определяются частицами, из которых эта система состоит. Важно расположение и энергия этих частиц. Отсюда следует, что для того чтобы полностью описать состояние системы и иметь возможность однозначно предсказать ее поведение в будущем, необходимо знать координаты и импульсы всех частиц, составляющих систему.

Связь между координатами и импульсами задается дифференциальными уравнениями - уравнениями движения. Количество этих уравнений определяется числом частиц в системе. Поэтому если система содержит в себе множество частиц, то решение задачи становится проблематичным (например, в 1 моле вещества содержится 6×10^{23} частиц).

Чтобы обойти возникшую трудность, было предложено перейти к так называемому макроскопическому описанию.

Макроскопическое описание - это описание с помощью физических величин, которые могут быть определены макроскопическими измерениями.

Физические величины, характеризующие макроскопическое состояние, называют термодинамическими величинами.

Обоснование макроскопическому описанию дает статистическая физика, занимающаяся описанием поведения объектов, состоящих из огромного числа частиц. Причем закономерности, которые она изучает, обусловлены именно огромным числом частиц. Поэтому термодинамика применима только для систем, состоящих из большого числа частиц.

При построении теории исходили из следующего. Раз невозможно *однозначно* описать состояние системы, будем описывать его *вероятностно*.

Согласно современным научным представлениям для любой системы есть свой список разрешенных состояний. Вероятность нахождения системы в каждом из этих состояний описывается так называемой

функцией распределения. При вероятностном описании именно эта функция заменяет собой все множество данных о координатах и импульсах. Функция распределения имеет колоколообразный вид с очень резким максимумом, соответствующим наиболее вероятному состоянию. Поэтому ощутимую вероятность имеют лишь состояния, непосредственно примыкающие к наиболее вероятному состоянию. Отсюда следует, что, несмотря на вероятностный характер термодинамического описания, результаты, предсказываемые ею, носят вполне определенный характер.

Наиболее вероятное состояние, предсказываемое функцией распределения, в химической термодинамике описывают термодинамическими величинами.

Термодинамические величины подразделяют на параметры и функции.

Термодинамические величины, определяющие состояние системы, называют термодинамическими параметрами.

Обычно параметры - это те физические величины, которые поддаются непосредственному измерению (например, температура, давление, объем).

Те параметры, которые полностью определяют состояние системы, называют параметрами состояния. Например, состояние идеального газа определяется двумя термодинамическими параметрами из трех (давление, объем, температура). Эти переменные и будут являться параметрами состояния.

Для более полного описания состояния системы дополнительно вводят *термодинамические функции (функции состояния)*. Термодинамические функции являются также характеристиками состояния системы, но характеристиками, которые не определяют состояние системы (как, например, температура и объем), а сами зависят от состояния системы. Поэтому их называют функциями состояния. К ним относят такие величины, как энтропия, энтальпия и т.д.

Функция состояния, образно говоря, представляет собой «тень от системы». Она характеризует систему, а не определяет ее. Если состояние системы изменяется, то изменяется и ее тень, т.е. изменяется функция состояния. Очевидно, что «тень от системы» не зависит от пути, по которому система пришла в состояние, описываемое тенью. Она зависит только от системы и состояния системы.

Поэтому функция состояния зависит только от состояния системы и не зависит от пути, по которому система переведена в это состояние.

Значения всех термодинамических величин, которыми оперирует термодинамика, являются средними значениями. Это обусловлено вероятностным характером описания в термодинамике. Наиболее вероятному состоянию соответствуют наиболее вероятные значения физических величин, а наиболее вероятными значениями являются средние значения.

Кроме разделения термодинамических величин на параметры и функции, их разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Интенсивными называют такие свойства, которые не зависят от массы.

Экстенсивными называют те величины, которые зависят от количества вещества (объем, масса, энтропия и т.д.).

Экстенсивное свойство системы в целом равно сумме соответствующих экстенсивных свойств отдельных составляющих, входящих в данную систему. Напротив, интенсивные свойства определяются природой системы и свойством аддитивности не обладают.

Окружающая среда, как и система, обладает соответствующими свойствами. Они по сравнению с параметрами системы являются внешними.

§1.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные

Если в системе в течение некоторого времени изменяется хотя бы один из термодинамических параметров, то это означает, что в системе протекает термодинамический процесс. Многие процессы происходят самопроизвольно, т.е. без внешних воздействий, когда система предоставлена самой себе. Вода течет вниз, химические реакции идут до равновесия, тепло переходит от нагретого тела к холодному.

Процессы, протекающие без внешних воздействий, получили название самопроизвольных.

Для самопроизвольных процессов можно сконструировать устройства, позволяющие получать полезную работу (вода вращает колесо турбины, химические реакции создают электрическую энергию, передача тепла заставляет двигаться паровоз).

Самопроизвольные процессы не протекают самопроизвольно в обратном направлении. Чтобы заставить подниматься воду, нужен насос. Чтобы зарядить батарею, нужен внешний источник энергии. Передача тепла от холодного к горячему требует энергетических затрат в холодильнике.

Процессы, для протекания которых требуются затраты энергии, называются *несамопроизвольными*.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то в итоге он непременно доходит до состояния равновесия.

Равновесным состоянием системы называют состояние, которое не изменяется во времени.

Свойства системы в равновесии связаны друг с другом уравнением состояния. С геометрической точки зрения это уравнение кривой в многомерном пространстве, образованном термодинамическими параметрами. Например, уравнение состояния идеального газа можно представить в виде кривой на плоскости в координатах давление-объем (рис. Любое равновесное состояние изображается точкой на этой кривой. Если система переходит из одного равновесного состояния в другое, через непрерывный ряд равновесных состояний (движение по плавной кривой MN на рис. то процесс называется *равновесным*.

Термодинамический процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний, называется *равновесным*.

Если же процесс протекает, в том числе, и через неравновесные состояния (например, по ломаной кривой MN на рис. то процесс называется *неравновесным*.

Разделение процессов на равновесные и неравновесные часто заменяют разделением на *обратимые* и *необратимые*.

Обратимым процессом называется процесс, который можно в любой момент заставить протекать в обратном направлении, изменив какую-ни-

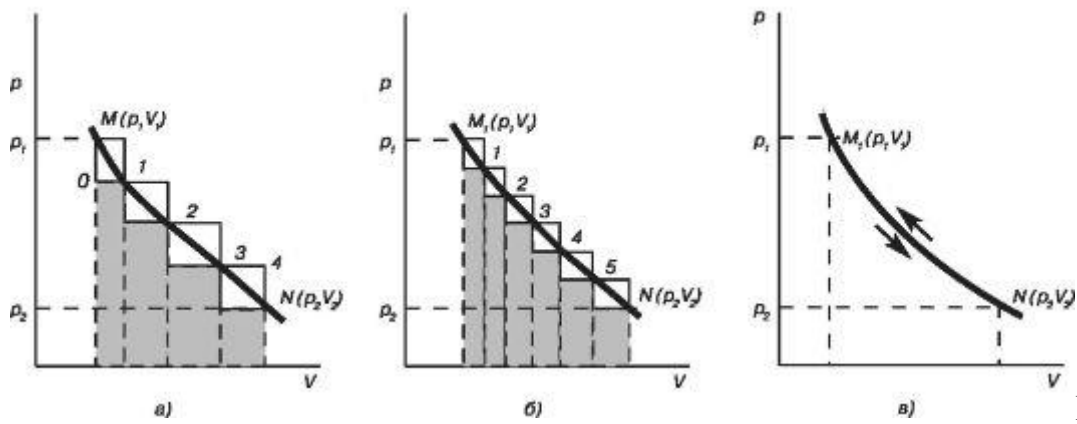


Рис.

1.1. Кривая процесса расширения (сжатия) газа при неравновесном (а, б) и равновесном (в) процессе

будь независимую переменную на бесконечно малую величину. Например, испарение жидкости можно приостановить в любой момент, понизив температуру на бесконечно малую величину или повысив давление на бесконечно малую величину. Более подробно понятие обратимости рассмотрим на примере расширения газа в цилиндре с поршнем. Допустим, что поршень нагружен четырьмя гирьками одинакового веса. Общий вес гирек равен $p_{внешн}$. Если давление газа в цилиндре $p_{внутр}$ равно $p_{внешн}$, то поршень не движется. Это равновесное состояние обозначено на рис. 1.1. а, точкой М. После снятия одной из гирек $p_{внешн}$ уменьшится. На рис. 1.1. этот факт обозначен, как переход из точки М в точку 0. Уменьшение внешнего давления вызовет увеличение объема. На рисунке этому процессу соответствует движение по линии 01. Новое равновесное состояние обозначено точкой 1. После снятия второй, третьей и четвертой гирек давление и объем газа будут изменяться аналогично. Соответствующие равновесия обозначены точками 2, 3, 4, N. Изменение давления и объема от точки М до точки N изобразится нижней ломаной линией MN. Площадь под линией численно равна работе W_p , совершенной расширяющимся газом.

$$W_p = \sum_i p_{внешн} \Delta V_i, \quad (1.1)$$

где ΔV_i — изменение объема при снятии одной гирьки.

Если

теперь постепенно нагружать поршень гирьками, то газ будет сжиматься. Например, после добавления первой гирьки (переход от точки N к точке 4) объем газа уменьшится до нового равновесного состояния, обозначенного на рис. 1.1. точкой 3. Сам процесс сжатия соответствует движению по линии 4-3.

Процесс сжатия газа из состояния N до состояния M изобразится верхней ломаной линией MN . Площадь между нею и осью абсцисс равна работе сжатия W_c . Как видно, $W_c > W_p$. На сжатие потребовалось затратить большую работу, чем было получено от системы при расширении газа. Такие процессы называются *необратимыми*. Направление необратимых нельзя изменить в результате бесконечно малых внешних воздействий. Например, необратимое расширение газа по линии $O-I$, нельзя обратить в сжатие, изменив на бесконечно малую величину вес первой гирьки.

Если четыре гирьки заменить восемью гирьками с весом в два раза меньшим, то $p_{\text{внешн}}$ не изменится. При постепенном снятии гирек изменение давления и объема также изобразится нижней ломаной линией (рис. 1.1.б), но при этом в два раза увеличится число точек, отвечающих равновесным состояниям ($M, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, N$). В этом случае работа расширения (работа, совершаемая газом) увеличивается, а работа сжатия (работа, совершаемая над системой) уменьшается. Уменьшается и разность между работой расширения и работой сжатия. Если поршень нагружать гирьками бесконечно малой массы, то на линии MN получится бесконечно большое число точек, отвечающих промежуточным равновесным состояниям; при этом ломаные линии (верхняя и нижняя) практически превращаются в одну плавную линию MN , описывающую, как было определено выше, равновесный процесс (рис. 1.1.в). Только в этом случае при расширении получается достаточное количество энергии, чтобы осуществить обратный процесс сжатия газа до исходного состояния.

Обратимые процессы дают наибольшую работу. Большую работу от системы вообще получить невозможно. Это придает обратимым процессам теоретическую важность.

На практике обратимый процесс реализовать невозможно. Он протекает бесконечно медленно, и можно только приблизиться к нему.

Следует отметить, что термодинамическая обратимость процесса отличается от химической обратимости. Химическая обратимость характеризует направление процесса, а термодинамическая - способ его проведения.

§1.4. Внутренняя энергия

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

Вообще говоря, *энергия - это потенциальная работа*. Известны разные виды энергии. В термодинамике под понятием энергии подразумевается *внутренняя энергия (U)*.

Внутренняя энергия складывается из кинетической и потенциальной энергий. Сюда входит энергия вращения и колебания частиц, составляющих систему; энергия поступательного движения частиц. Наконец, во внутреннюю энергию включается энергия взаимодействия между всеми частицами. Величина внутренней энергии зависит от природы вещества, его массы и параметров состояния системы.

В величину внутренней энергии не входит кинетическая энергия тела в целом и потенциальная энергия положения тела в целом.

Внутренняя энергия является экстенсивной величиной, т.е. она зависит от количества вещества. Обычно внутреннюю энергию относят к 1 молю вещества и называют молярной внутренней энергией; выражают ее в Дж/моль.

Определение полного запаса внутренней энергии вещества невозможно хотя бы потому, что невозможно перевести систему в состояние, полностью лишенное внутренней энергии (например, остановить движение электронов в атомах и молекулах). Поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии. Если изменение внутренней энергии конечно, то его обозначают символом ΔU , если изменение бесконечно малое - символом dU .

Внутренняя энергия является функцией состояния. Ее значение определяется состоянием системы, и не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние. Иначе говоря, согласно выбранному нами при классификации термодинамических величин образу, внутренняя энергия является одной из «теней системы». Дальше мы убедимся, что «теней у системы» достаточно много. Применение той или иной «тени» для описания процесса диктуется условиями, в которых этот процесс протекает. Например, если описывать механическое движение тела, то для описания этого движения удобно воспользоваться тенью, отбрасываемой телом на плоскость, расположенную параллельно направлению движения. В этом случае скорость движения тени будет равна скорости движения тела. Конечно, в принципе, можно было бы

описывать механическое движение тела и по тени, отбрасываемой телом на плоскость, расположенную перпендикулярно движению. Однако, очевидно, что такое описание было бы несравненно сложнее, чем с помощью первого варианта.

Тем же самым руководствуются и в термодинамике. Применение той или иной термодинамической функции определяется условиями, в которых протекает процесс. В частности, внутреннюю энергию чаще всего используют для описания процессов, протекающих при постоянном объеме.

Величины ΔU и dU принято считать положительными, если в результате процесса внутренняя энергия системы возрастает, и отрицательными - если убывает. Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, изменение внутренней энергии не зависит от пути процесса. Оно определяется только начальным и конечным состоянием системы,

поэтому дифференциал dU является полным. Интеграл от такого дифференциала не зависит от пути интегрирования.

§1.5. Энтальпия

Еще одной «тенью», широко применяемой в термодинамике, является *энтальпия* (H). Другое ее название - тепловая функция; или - теплосодержание.

Энтальпией называется функция состояния системы, определяемая уравнением:

$$H = U + pV \quad (1.2)$$

где p - давление; V - объем.

Из определения энтальпии, следует, что эта функция является функцией состояния (сумма функций состояния), что она обладает свойством адитивности и что она измеряется в тех же единицах, что и энергия. В системе СИ - это Дж. Однако чаще пользуются энтальпией, приведенной к одному молю вещества, - молярной энтальпией. В этом случае ее размерность соответствует Дж/моль.

Изменение энтальпии, как и изменение внутренней энергии, принимают положительным, если при протекании процесса энтальпия увеличивается, и отрицательным - если уменьшается.

Энтальпию, как будет показано ниже, удобно использовать для описания процессов, протекающих при постоянном давлении. Это предопределило ее

широкое применение. Большинство реакций осуществляют в открытых сосудах, т.е. при постоянном атмосферном давлении.

§1.6.Теплота и работа

Теплота (Q) и работа (W) являются формами передачи энергии либо от системы к окружающей среде, либо от окружающей среды к системе. Об этом, в частности, свидетельствуют опыты Джоуля. Он установил, что в теплоизолированной системе данное количество работы всегда нагревает воду в калориметре на определенное число градусов независимо от того, затрачивалась ли эта работа на вращение мешалки с лопастями, трение двух тел или прохождение электрического тока через сопротивление.

Его опыты показали, что действительно внутренняя энергия является функцией состояния. Ведь температура изменялась независимо от способа нагрева на одно и то же число градусов. Кроме того, они показали, что внутреннюю энергию системы можно изменять, совершая над ней работу.

С другой стороны, тело можно перевести в состояние, в которое переводил Джоуль систему с помощью работы, погружая его в нагретую воду. Такой способ перевода системы в новое состояние называют теплопередачей. Теплота, которая поглощается закрытой системой в процессе, при котором не совершается работа, равна приросту внутренней энергии.

Таким образом: Теплота и работа являются формами передачи энергии либо от системы к окружающей среде, либо от окружающей среды к системе.

Теплота и работа являются алгебраическими величинами. Принято считать теплоту и работу, увеличивающую внутреннюю энергию системы, положительной, а уменьшающую - отрицательной.

Это значит, что если система отдает тепло, то это тепло имеет отрицательный знак; если система поглощает тепло - это тепло имеет положительный знак.

Тем же принципом следует руководствоваться при определении знака работы. Если система совершает работу над внешней средой (она расходует свою энергию), то этой работе приписывают отрицательный знак; если над системой совершают работу, то эту работу считают положительной. Это значит: работа, совершаемая расширяющимся газом (работа расширения), имеет отрицательный знак, а работа сжатия газа имеет положительный знак.

Теплота и работа, не являются функциями состояния. Их величина зависит от пути процесса. Следовательно, дифференциал от них не является полным. Интеграл от такого дифференциала зависит от пути интегрирования. Изменения подобных величин обозначают символом δ . Для теплоты и работы соответственно получим δQ и δW .

§1.7. Нулевой закон термодинамики. Тепловое равновесие

Нулевой закон термодинамики неразрывно связан с понятием температуры, определение которой невозможно без рассмотрения понятия теплового равновесия.

Из опыта известно, что если привести в тепловой контакт две закрытые системы (например, помещая тело в нагретую воду), то на протяжении некоторого времени свойства систем будут изменяться. Изменения прекратятся, когда будет достигнуто равновесное состояние. Это равновесное состояние называется *состоянием теплового равновесия*. Условились обозначать это состояние как *равенство температур*. Этот факт и является содержанием нулевого закона термодинамики.

Если две системы находятся в тепловом равновесии, то их температура одинакова.

Единица измерения термодинамической температуры - градус Кельвина (К) в системе СИ - установлена следующим образом: отсчет по шкале начинается от абсолютного нуля, а температура 273.1500 К приписывается тройной точке воды, в которой лед, жидкость и пар находятся в равновесии друг с другом в отсутствии воздуха.

§1.8. Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики является обобщением многолетнего опыта человечества. Этот закон называют законом сохранения энергии. Закон имеет несколько формулировок:

1. Энергия изолированной системы постоянна.

Значит, если система производит работу, то ее внутренняя энергия должна убывать. Устройства, позволяющие производить работу без затрат энергии,

невозможны. Вторая формулировка первого закона акцентирует внимание именно на этом.

2. Вечный двигатель первого рода невозможен.

Вечным двигателем первого рода называют устройства, позволяющие производить работу без затраты энергии.

Первые две формулировки ничего не говорят о том, откуда возникает и куда расходуется энергия. Недостающее компенсирует третья формулировка.

3. Энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь эквивалентно переходит из одного вида в другой.

Все три формулировки полностью эквивалентны.

Первый закон термодинамики часто выражают уравнением

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

утверждающим, что внутренняя энергия закрытой системы U расходуется на тепло Q , выделяемое системой, и на работу W , совершаемую системой.

Использование здесь символа d для обозначения элементарного изменения внутренней энергии и δ для обозначения элементарной теплоты и работы неслучайно. Этим подчеркивают тот факт, что внутренняя энергия является функцией состояния, и ее значение не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние, а теплота и работа являются величинами, значение которых зависит от пути. Следует отметить, что первый закон термодинамики позволяет определить изменение внутренней энергии, но не абсолютную ее величину.

После интегрирования (1.2) получают закон сохранения для конечного изменения внутренней энергии ΔU :

$$\Delta U = Q + W \quad (1.3)$$

Обратим внимание, что в (1.2) и (1.3) фигурируют не изменения теплоты и работы, а теплота и работа; в (1.2) это элементарная теплота и работа, а в (1.3) суммарная теплота и работа.

§1.9. Применение первого закона термодинамики для изобарного и изохорного процесса

Работа, совершаемая системой, может быть самой различной: механической, электрической, магнитной и т.д. В термодинамике чаще всего интересуются механической работой. В связи с этим, далее, если это специально не оговаривается, под работой будем иметь в виду механическую работу. Под механической работой в термодинамике, как правило, понимают либо работу расширения, либо работу сжатия. Причем, поскольку химические реакции проводят чаще всего в открытых сосудах (т.е. при постоянном давлении - атмосферном давлении), интересуются работой при постоянном давлении. Процессы, протекающие при постоянном давлении, называют изобарными процессами.

Вычислим в качестве примера изобарную работу расширения. Для этого вспомним, что если на тело действует постоянная сила F и тело под действием этой силы перемещается на расстояние dl , то элементарная работа δW , совершаемая силой, равна:

$$\delta W = F dl \quad (1.4)$$

Поскольку давление p - это сила, действующая на единицу площади, сила, против которой совершается работа, равна произведению давления и площади поверхности тела s .

$$F = p s \quad (1.5)$$

С учетом (1.5), (1.4) принимает вид

$$\delta W = p s dl \quad (1.6)$$

Произведение площади s на смещение dl есть не что иное, как элементарное изменение объема dV :

$$dV = s dl \quad (1.7)$$

Поэтому элементарная работа расширения δW равна:

$$\delta W = -p dV \quad (1.8)$$

Знак минус в (1.8) отражает тот факт, что работа расширения отрицательна; она совершается системой над внешней средой и способствует уменьшению внутренней энергии системы.

Элементарной работе соответствует полная работа расширения:

$$W = -p \Delta V \quad (1.9)$$

Реакции, протекающие в конденсированных средах, сопровождаются незначительным изменением объема, и объем при протекании таких процессов можно считать величиной постоянной. Такие процессы называют *изохорными*.

Изохорными процессами называют процессы, протекающие при неизменном объеме.

Для изохорных процессов, как следует из (1.8) и (1.9), работа расширения (как и работа сжатия) равна нулю.

Закон сохранения (1.2) можно переписать в виде уравнения:

$$\delta Q = dU - \delta W \quad (1.10)$$

которое для процессов, в которых отсутствуют все виды работ, кроме механической работы, принимает вид:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1.11)$$

Вид, из которого наглядно видно, что при изобарном процессе тепло, сообщаемое системе, расходуется на увеличение внутренней энергии и работу расширения, а при изохорном процессе тепло, сообщаемое системе, полностью расходуется на увеличение внутренней энергии.

Уравнение (1.11), кроме всего прочего, позволяет продемонстрировать оправданность введения в термодинамику такой функции состояния, как энтальпия. Энтальпия - это функция, определяемая уравнением (см. раздел 1.5):

$$H = U + pV \quad (1.12)$$

Если продифференцировать это уравнение в предположении

$p = \text{const}$:

$$dH = dU + pdV + Vdp = dU + pdV \quad (1.13)$$

и сравнить результат с уравнением (1.8), то окажется, что

$$\delta Q = dH \quad (1.14)$$

Количество теплоты, поглощаемое или выделяемое в ходе реакции, протекающей при постоянном давлении, равно изменению энтальпии:

$$Q = \Delta H \quad (1.15)$$

Если же реакция протекает без изменения объема, то количество теплоты соответствует изменению внутренней энергии:

$$\delta Q = dU \quad (1.16)$$

$$Q = \Delta U \quad (1.17)$$

§1.10. Тепловые эффекты. Стандартное состояние. Закон Гесса

Наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции, называется тепловым эффектом реакции.

При определении теплового эффекта реакции соблюдают следующие условия.

1. Исходные вещества полностью превращают в продукты реакции.
2. Температуру всех, участвующих в реакции веществ, поддерживают постоянной.
3. В системе исключают все виды работ, кроме работы расширения (сжатия).
4. Реакцию проводят либо при постоянном давлении, либо при постоянном объеме.

Тепловой эффект, определенный при постоянном давлении, называют изобарным тепловым эффектом, а тепловой эффект, определенный при постоянном объеме, - изохорным.

Изобарный тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии (см. (1.14)), а изохорный - изменению внутренней энергии (см. (1.16)). Разность между этими тепловыми эффектами составляет работа расширения:

$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V \quad (1.18)$$

Исследованиями тепловых эффектов реакции занимается *термохимия*, являющаяся одним из разделов физической химии. Термохимия имеет дело с теплотой, поглощаемой или выделяемой в химических реакциях, при фазовых превращениях и при разбавлении растворов. В экзотермических реакциях теплота выделяется, и тепловой эффект

отрицателен ($dH < 0$; $\Delta H < 0$; $dU < 0$; $\Delta U < 0$); в эндотермических реакциях теплота поглощается, и тепловой эффект положителен ($dH > 0$; $\Delta H > 0$; $dU > 0$; $\Delta U > 0$).

Тепловой эффект процесса зависит от того, в каком состоянии находятся исходные вещества и продукты реакции. Если сжигать графит, получается количество теплоты, неравное количеству теплоты, получаемому при сжигании алмаза. Чтобы облегчить представление термодинамических величин в справочниках, ввели понятие стандартного состояния.

За стандартное состояние для газа приняли газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении в 1 атм. (1.013×10^5 Па); для твердого вещества - характерное кристаллическое состояние при 1 атм. За стандартное состояние для растворенного вещества приняли раствор, который обладает свойствами идеального раствора при единичной концентрации.

Когда вещества в стандартных состояниях превращаются в продукты реакции, находящиеся также в стандартных состояниях, изменения термодинамических величин помечаются надстрочным символом «⁰», например: ΔH^0 .

Температуру стандартного состояния указывают особо, обычно подстрочным символом, например: ΔH^0_{298} .

Основным законом термохимии является закон Гесса, экспериментально установленный русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г.

Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных химических превращений в системе.

Закон Гесса для реакции, которая может протекать двумя путями, можно пояснить схемой

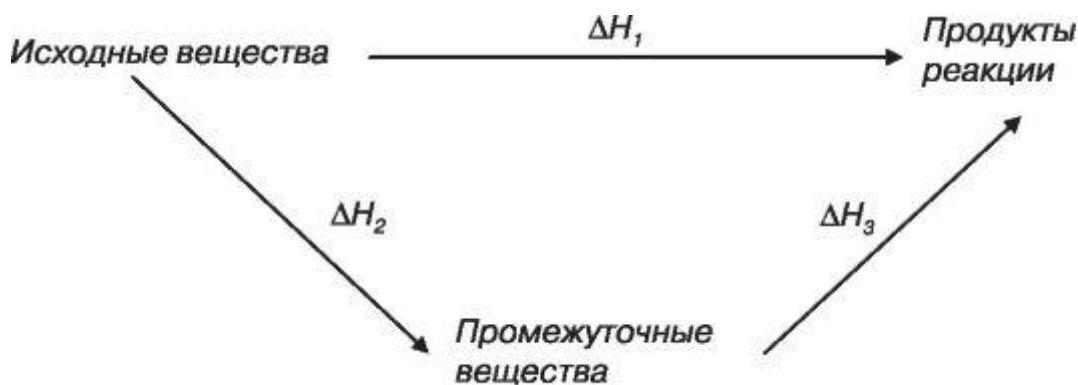


Рис.

1.2. Закон Гесса для реакции, которая может протекать двумя путями

На схеме использованы обозначения: ΔH_1 - тепловой эффект реакции непосредственного превращения исходных веществ в продукты реакции; ΔH_2 - тепловой эффект реакции превращения исходных веществ в промежуточные вещества; ΔH_3 - тепловой эффект реакции превращения промежуточных веществ в продукты реакции.

Закон Гесса утверждает, что независимо от пути реакции суммарный тепловой эффект будет одним и тем же, т.е. указанные на схеме тепловые эффекты связаны между собой соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (1.19)$$

Обозначения, принятые на схеме, соответствуют реакции, протекающей при постоянном давлении. Напомним в этом случае тепловой эффект равен изменению энтальпии. Для той же самой реакции, но осуществляемой при постоянном объеме, тепловой эффект равен изменению внутренней энергии. Поэтому для реакции, осуществляемой при постоянном объеме, корректнее вместо (1.19) записать:

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3 \quad (1.20)$$

Вычислим

разность между тепловыми эффектами (1.19) и (1.20) для идеального газа. Разница между изобарным и изохорным тепловыми эффектами равна работе расширения. Для ее вычисления воспользуемся уравнением состояния идеального газа - уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT \quad (1.21)$$

Согласно

уравнению работа расширения равна

$$p\Delta V = \Delta nRT, \quad (1.22)$$

где Δn -

изменение числа молей газообразных участников реакции. Подстановка (1.22) в (1.19) дает выражение для искомой разницы:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT \quad (1.23)$$

Если $\Delta n =$

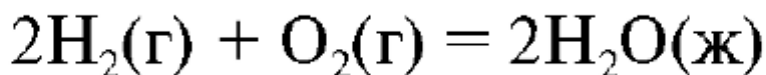
0, то различия между тепловыми эффектами не будет.

Если в реакции участвуют твердые и жидкие вещества, то при вычислении Δn они во внимание не принимаются.

В химических реакциях изменение числа молей равно разности стехиометрических коэффициентов (Δv) в уравнении, поэтому $\Delta \eta = \Delta v$.

Наиболее часто реакции проводят при постоянном давлении. Тепловые эффекты таких реакций обозначают символом ΔH_r .

Пример 1.1. Определите тепловой эффект реакции образования воды.



при

постоянном давлении и температуре 298 К, если тепловой эффект при постоянном объеме равен - 284.2 кДж/моль. *Решение.*

$$\Delta v = \sum v_{\text{прод}} - \sum v_{\text{исх}} = 0 - (2 + 1) = -3$$

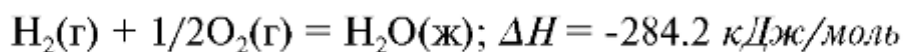
Отсюда,

согласно (1.23)

$$\Delta H = -284.2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8.314 \cdot 298 = -291.6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -291.6 \text{ кДж/моль}$$

§1.11. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов

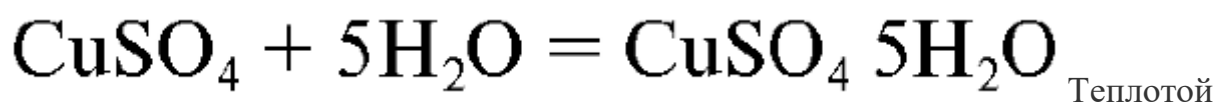
Химические реакции в термохимии описывают термохимическими уравнениями. Термохимическими уравнениями называют уравнения реакции, дополненные тепловым эффектом. Тепловой эффект реакции зависит от природы реагирующих веществ и их агрегатных состояний, поэтому в термохимических уравнениях символами (г), (ж), (т) обозначают состояния веществ. Например, термохимическое уравнение реакции образования воды имеет вид:



С

термохимическими уравнениями можно проводить алгебраические действия. Тепловой эффект, указанный в уравнениях, характеризует не какое-либо отдельное вещество, а реакцию в целом.

Закон Гесса позволяет определять тепловые эффекты реакций, экспериментальное определение которых связано со значительными трудностями. В качестве примера приведем определение теплоты гидратообразования сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по уравнению реакции:



гидратообразования называют теплоту, выделяемую при присоединении к 1 моль твердой безводной соли соответствующего количества кристаллизационной воды до образования устойчивого кристаллогидрата. Экспериментальное определение этой величины затруднено образованием кристаллогидратов разного состава. Но ее можно рассчитать на основе косвенных измерений. Если принять за исходное состояние безводную соль CuSO_4 , то гидратированные ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} в растворе можно получить двумя путями: непосредственным растворением CuSO_4 и растворением ее через образование кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

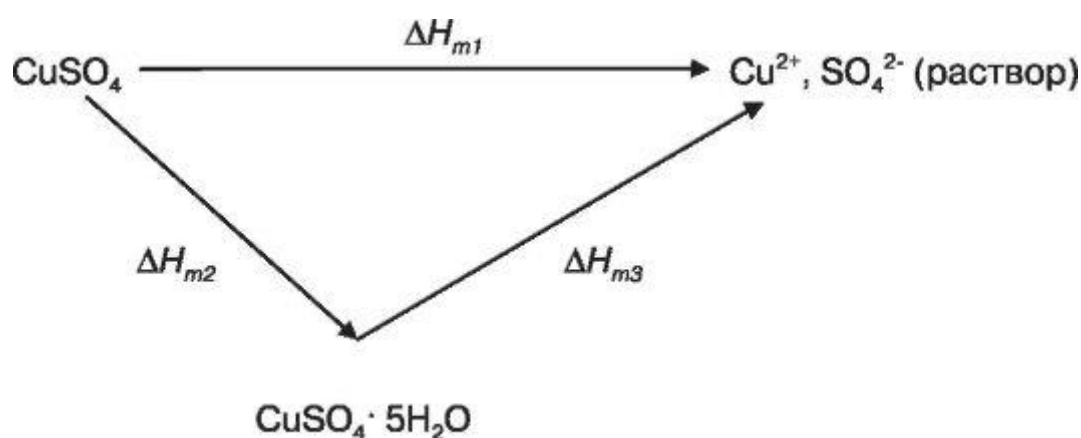


Рис.

1.3. Схематическое изображение реакции образования гидратированных ионов Cu^{2+} , SO_4^{2-}

Здесь ΔH_{m1} , ΔH_{m2} , ΔH_{m3} - интегральная теплота растворения безводной соды CuSO_4 ; интегральная теплота растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и теплота гидратообразования соответственно.

Закон Гесса позволяет записать уравнение:

$$\Delta H_{m1} = \Delta H_{m2} + \Delta H_{m3} \quad (1.24)$$

в котором

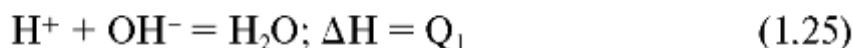
только одна неизвестная теплота гидратообразования ΔH_{m3} . Интегральная же теплота растворения безводной соды CuSO_4 - ΔH_{m1} ; и интегральная теплота растворения кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - ΔH_{m2} могут быть определены экспериментально или заимствованы из справочника.

Интегральной теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества в некотором количестве чистого растворителя. Интегральные теплоты растворения зависят от числа молей растворителя. Они

могут иметь как положительный, так и отрицательный знак. Теплота растворения твердого вещества состоит из поглощаемой теплоты разрушения кристаллической решетки и выделяемой молекулами теплоты сольватации (гидратации). Знак суммарного теплового эффекта зависит от того, какое из этих слагаемых больше по абсолютному значению. При растворении безводной соли преобладает эффект сольватации и ($\Delta H_{m1} < 0$). Наоборот, при растворении водной соли преобладающим будет эффект разрушения кристаллической решетки и ($\Delta H_{m2} > 0$). С учетом знаков ΔH_{m1} и ΔH_{m2} теплота гидратообразования в (1.24) будет иметь отрицательный знак (экзотермический процесс).

Закон Гесса позволяет объяснить причины различия теплоты нейтрализации сильных кислот и оснований, в экспериментах с реагентами разной природы.

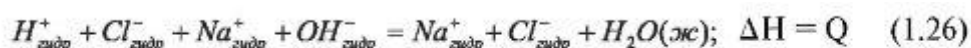
Теплотой нейтрализации называют тепловой эффект образования 1 моль жидкой воды Q_j из ионов водорода и гидроксидов:



Согласно

определению теплота нейтрализации всех сильных кислот и оснований должна быть одной и той же. Экспериментально же это имеет место только при использовании сильно разбавленных реагентов. (При температуре 298 К для 1 моль - эквивалента кислоты или основания $Q_j = -55.9$ кДж). Причиной являются сопутствующие процессы. В качестве примера рассмотрим реакцию нейтрализации сильной кислоты HCl раствором сильного основания NaOH.

Представим ее уравнением реакции гидратированных ионов:



Ионы $Na_{гидр}^+$, и $Cl_{гидр}^-$ в результате реакции остаются в неизменном виде, а жидкая вода образуется из гидратированных ионов $H_{гидр}^+$ и $OH_{гидр}^-$. Теплота нейтрализации Q соответствует реакции образования жидкой воды не из ионов H^+ и OH^- , а реакции образования жидкой воды из ги-

дратированных ионов водорода и гидроксидов. Поэтому тепловые эффекты реакций (1.25) и (1.26) отличаются на теплоту растворения $Q_{раств}$ и разбавления реагентов $Q_{разб}$:

$$Q = Q_j + (Q_{раств} + Q_{разб}) \quad (1.27)$$

Нейтрализация слабой кислоты или слабого основания сопровождается одновременно их диссоциацией с некоторым тепловым эффектом, знак и величина которого зависят от природы электролита. Поэтому экспериментально определенная теплота нейтрализации отличается от теплоты реакции

образования воды из ионов. Например, теплота нейтрализации HCN равна 10.29 кДж/моль.

§1.12. Методы расчета теплового эффекта

химических реакций с использованием стандартных теплот образования и сгорания

Тепловые эффекты различных реакций принято сопоставлять по *тепловому эффекту в стандартных условиях* (стандартному тепловому эффекту) - когда реагирующие вещества, находящиеся в стандартных условиях, превращаются в продукты реакции также в стандартных условиях (см. раздел 1.10). В качестве базисной температуры обычно используют 298 К.

Тепловым эффектом при стандартных условиях (ΔH^0_r) называют тепловой эффект реакции превращения исходных веществ, находящихся в стандартных условиях, в продукты реакции также при стандартных условиях.

Для расчетов $\Delta H^0_{r,298}$ пользуются *теплотами образования и сгорания* (полное название «стандартная теплота образования и стандартная теплота сгорания»).

Теплотой (энтальпией) образования ($\Delta H^0_{p,\text{эл}}$) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ (элементов) при давлении в 1 атм (1.013×10^5 Па) и при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Обозначение теплоты образования $\Delta H^0_{f,298}$ содержит надстрочный индекс «⁰» свидетельствующий о стандартных условиях, нижний индекс «_r», - начальную букву английского слова formation и нижний индекс «₂₉₈», сообщающий о базисной температуре; обычно это 298 К.

Теплоты образования простых веществ (элементов) приняты за нуль. Теплоты образования относят к 1 моль вещества, указывая его агрегатное состояние (табл. 1.1).

Теплотой (энтальпией) сгорания ($\Delta H^0_{c,298}$) называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моль вещества в атмосфере кислорода при давлении в 1 атм (1.013×10^5 Па) до простейших окислов. При этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются CO₂(г), H₂O(ж), SO₂(г), N₂(г) и т.д. Теплоты сгорания простейших окислов приняты за нуль. Теплоты сгорания

обозначают символом ΔH_{c298}^0 . Нижний индекс «с», - обозначает начальную букву английского слова combustion.

Значения теплот образования ΔH_{f298}^0 и сгорания ΔH_{c298}^0 приводят в справочниках в виде таблиц (табл. 1.1.).

Расчеты тепловых эффектов реакций с

использованием ΔH_{f298}^0 и ΔH_{c298}^0 осуществляют, используя два следствия из закона Гесса.

Первое следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f298}^0(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta H_{f298}^0(\text{исх}) \quad (1.28)$$

Оно

используется при расчетах тепловых эффектов реакции из теплот образования участников процесса.

Таблица 1.1. Значения теплоемкости, стандартных теплот образования и сгорания веществ в газообразном состоянии при $T = 298 \text{ K}$

Молекулярная формула	ΔH_{f298}^0 кДж/моль	ΔH_{c298}^0 кДж/моль	c_p Дж/моль·К	Молекулярная формула	ΔH_{f298}^0 кДж/моль	ΔH_{c298}^0 кДж/моль	c_p Дж/моль·К
HI	26.04		17.5	H ₂ O	-242.46	0	
CH ₄	-74.85	802.32		C ₆ H ₆	83.86	3298.40	
CO ₂	-393.51	0		Cl ₂	0		36.70
CO	-110.50	283.00		CHCl ₃	100.40		81.40
H ₂	0	241.84		HCl	92.30		26.50

Пример

1.2. Определите тепловой эффект реакции ΔH_{r298}^0 :

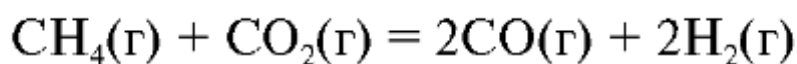


Решение. Тепловой эффект данной реакции, согласно (1.28), является теплотой образования HI(г), так как ΔH_{f298}^0 H₂ и I₂ равны нулю, т.е.

$$\Delta H_{r298}^0 = \Delta H_{f298}^0(\text{HI}) - 1/2 \Delta H_{f298}^0(\text{H}_2) - 1/2 \Delta H_{f298}^0(\text{I}_2) = 26.04 \text{ кДж/моль}$$

Пример

1.3. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



исходя из теплот образования участников реакции. *Решение.* Из таблиц находят $\Delta H_{f,298}^0$ для каждого из участников реакции.

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) = -74.85 \text{ кДж/моль} \quad \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = -393.51 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) = -110.50 \text{ кДж/моль} \quad \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^0 &= 2\Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CH}_4) - \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) = \\ &= 2 \cdot (-110.5) - (-74.85 - 393.51) = +247.39 \text{ кДж/моль} \\ &\text{(реакция эндотермическая)} \end{aligned}$$

Второе следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект реакции при стандартных условиях равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0(\text{исх.}) - \sum \nu_i \Delta H_{c,298}^0(\text{прод.}) \quad (1.29)$$

Второе следствие используется при расчетах тепловых эффектов реакции по теплотам сгорания участников реакции.

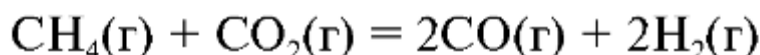
Пример 1.4. Чему равна теплота сгорания жидкого бензола по реакции:



Решение. Тепловой эффект данной реакции $\Delta H_{r,298}^0$, согласно (1.29), является теплотой сгорания C_6H_6 , так как теплоты сгорания CO_2 и H_2O равны нулю:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_6\text{H}_6) - 6\Delta H_{c,298}^0(\text{CO}_2) - 3\Delta H_{c,298}^0(\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_{c,298}^0(\text{C}_6\text{H}_6) = -3298.4 \text{ кДж/моль} \quad \text{Пример}$$

1.5. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



по стандартным теплотам сгорания.

Решение. Из таблиц находят $\Delta H_{c,298}^0$ для каждого из участников реакции.

$$\Delta H_{c298}^0(\text{CH}_4) = -802.32 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{c298}^0(\text{CO}_2) = 0$$

$$\Delta H_{c298}^0(\text{CO}) = -283.0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{c298}^0(\text{H}_2) = -241.84 \text{ кДж/моль}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r298}^0 &= \Delta H_{c298}^0(\text{CH}_4) + \Delta H_{c298}^0(\text{CO}_2) - 2\Delta H_{c298}^0(\text{CO}) - 2\Delta H_{c298}^0(\text{H}_2) = \\ &= -802.32 - (-2 \cdot 283.0) + (-2 \cdot 241.84) = +247.36 \text{ кДж/моль} \\ &\text{(реакция эндотермическая)} \end{aligned}$$

§1.13. Теплоемкость

Теплоемкостью называют количество тепла, при получении которого температура тела повышается на один градус.

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.30)$$

Она зависит от природы и количества вещества; от температуры и условий нагревания. Чтобы учесть зависимость теплоемкости от количества вещества, прибегают к классификации. Различают общую теплоемкость, когда измеряется тепло, сообщаемое всему телу; удельную теплоемкость - теплоемкость тела единичной массы, и молярную теплоемкость - теплоемкость 1 моль вещества.

Влияние температуры на теплоемкость, в общем случае, достаточно сложно. Однако существует закономерность чем сложнее молекула, тем больше ее теплоемкость и больше влияние температуры. В газах влияние температуры учитывают использованием эмпирического уравнения:

$$C = a + bT + cT^2, \quad (1.31)$$

которое применимо в диапазоне 300-1500 К. Параметры уравнения a , b , c можно найти в соответствующих справочниках.

Условия нагревания сказываются на теплоемкости постольку, поскольку теплота является функцией процесса, а не функцией состояния. Обычно различают изохорную теплоемкость c_V :

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad (1.32)$$

когда
теплота сообщается телу при неизменном объеме, и изобарную теплоемкость c_p
:

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p, \quad (1.33)$$

когда
процесс нагревания сопровождается поддержанием постоянного объема. В
последнем случае часть тепла расходуется на работу расширения. Поэтому
изобарная теплоемкость больше изохорной на работу расширения системы.
Один моль идеального газа при повышении температуры на один градус
совершает работу расширения численно равную универсальной газовой
постоянной R (см. (1.22)), отсюда

$$c_p - c_V = R \quad (1.34)$$

у
жидкостей и твердых тел при нагревании объем изменяется мало, благодаря
этому

$$c_p \approx c_V \quad (1.35)$$

Изохорную
и изобарную теплоемкость можно выразить через функции состояния U и H .
Для этого нужно в (1.32) и (1.33) подставить полученные ранее:

$$\delta Q_V = dU \quad (1.36)$$

$$\delta Q_p = dH \quad (1.37)$$

В
результате такой замены получим:

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.38)$$

$$c_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1.39)$$

В уравнениях (1.38) и (1.39) проведена замена символа d на символ ∂ . Это сделано для того, чтобы подчеркнуть, что от U и H берется частная производная, т.е. рассматривается изменение функции, вызванное изменением только одного из аргументов; другие же при этом остаются неизменными; их обозначают подстрочными символами. В (1.38) постоянным остается объем, а в (1.39) - давление.

§1.14. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа

Закон Гесса позволяет вычислить тепловой эффект реакции при температуре, для которой известны теплоты образования или теплоты сгорания всех реагентов. Если же требуется рассчитать тепловой эффект при иной температуре, результаты вычислений пересчитывают, используя уравнение Кирхгофа. Чтобы получить это уравнение, рассмотрим химическую реакцию:



Символом $H_{f,i}^0$ обозначим энтальпию образования i -го реагента, отнесенную к 1 моль вещества, и вычислим стандартный тепловой эффект такой реакции. Для расчета воспользуемся первым следствием из закона Гесса (1.28):

$$\Delta H_r^0(T) = (\nu_3 H_{f,3}^0 + \nu_4 H_{f,4}^0) - (\nu_1 H_{f,1}^0 + \nu_2 H_{f,2}^0) = \sum_i \nu_i H_{f,i}^0 \quad (1.41)$$

Продифференцируем (1.41) по температуре при $p = const$

$$\frac{\partial}{\partial T} [\Delta H_r^0(T)]_p = \left[v_3 \left(\frac{\partial H_{f,3}^0}{\partial T} \right)_p + v_4 \left(\frac{\partial H_{f,4}^0}{\partial T} \right)_p \right] - \left[v_1 \left(\frac{\partial H_{f,1}^0}{\partial T} \right)_p + v_2 \left(\frac{\partial H_{f,2}^0}{\partial T} \right)_p \right] = \sum v_i \left(\frac{\partial H_{f,i}^0}{\partial T} \right)_p \quad (1.42)$$

Производная $\left(\frac{\partial H_{f,i}^0}{\partial T} \right)_p$ представляет собой изобарную теплоемкость i -го реагента $c_{p,i}$. Алгебраическая сумма $\sum v_i c_{p,i}$ — изменение изобарной теплоемкости системы, происходящее в ходе реакции ΔC_p . С учетом этого (1.42) принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial T} [\Delta H_r^0(T)]_p = \Delta C_p \quad (1.43)$$

В реальных

системах изменение давления мало влияет на тепловой эффект реакции.

Поэтому частную производную в (1.43) можно заменить полной:

$$\frac{d}{dT} [\Delta H_r^0(T)] = \Delta C_p \quad (1.44)$$

Аналогично можно доказать для реакции (1.40), протекающей при постоянном объеме, справедливость выражения:

$$\frac{d}{dT} [\Delta U_r^0(T)] = \Delta C_v \quad (1.45)$$

Уравнения

(1.44) и (1.45) впервые были выведены Кирхгофом (1858) и называются уравнениями Кирхгофа. Они позволяют качественно оценить влияние температуры на тепловой эффект (см. рис. 1.2.). Если в ходе реакции теплоемкость возрастает ($\Delta C_i > 0$), тепловой эффект реакции с увеличением температуры возрастает; если же теплоемкость уменьшается ($\Delta C_i < 0$) — уменьшается и тепловой эффект. При неизменной теплоемкости ($\Delta C_i = 0$) температура не влияет на тепловой эффект реакции. Величина ΔC_i определяет температурный коэффициент теплового эффекта, т.е. изменение ΔH^0 , и ΔU^0 , при изменении температуры на 1 К.

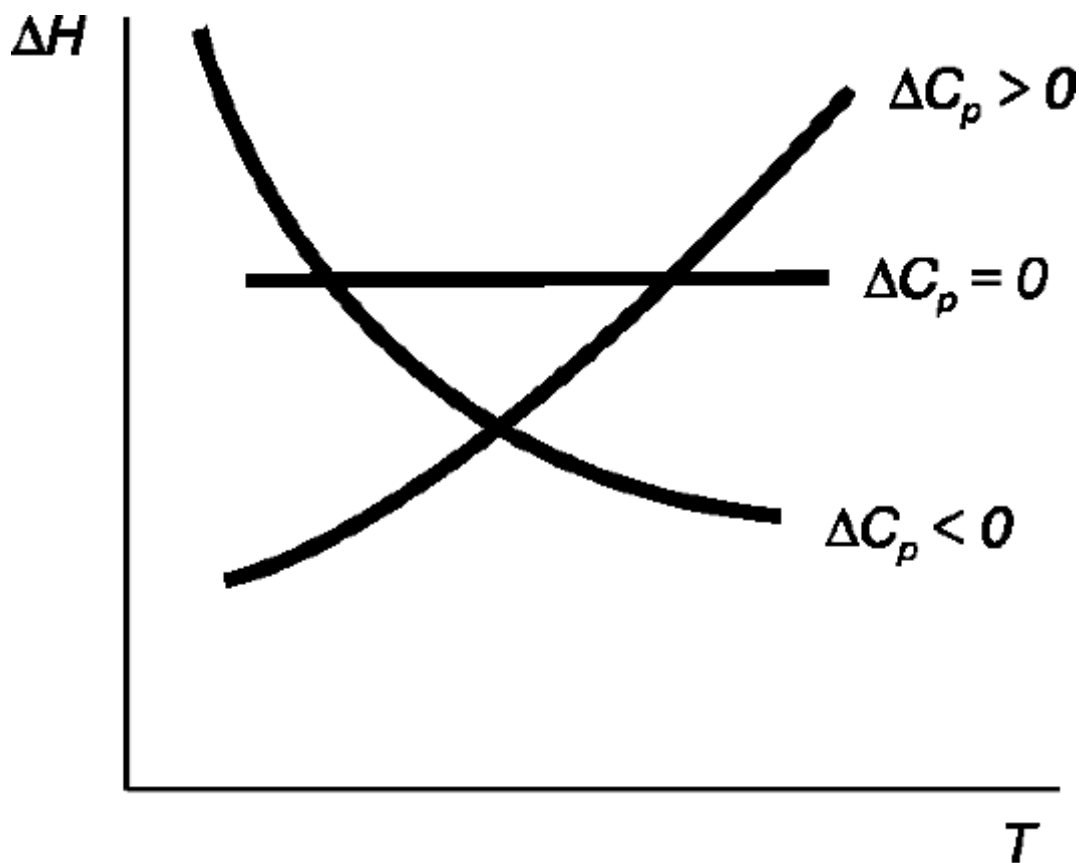


Рис.

1.4. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры

Чтобы рассчитать тепловой эффект при заданной температуре T , уравнения (1.44) и (1.45) интегрируют. Нижним пределом интегрирования обычно выбирается температура 298 К, для которой, как правило, легко рассчитать тепловой эффект по закону Гесса. В результате получают:

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.46)$$

$$\Delta U_r^0(T) = \Delta U_r^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_v dT \quad (1.47)$$

Аналитическое вычисление (1.46) и (1.47) требует знания температурной зависимости теплоемкости. Для конденсированных систем в реальном температурном диапазоне с хорошей точностью выполняется простейшее предположение: $\Delta C_p = \text{const}(T)$. Для газообразных реагентов можно воспользоваться эмпирическим уравнением:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (1.48)$$

в котором

$$\Delta a = \sum_{i-\text{прод}} (v_i a_i) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i a_i) \quad (1.49)$$

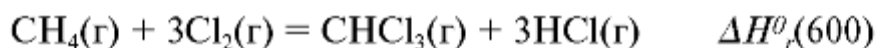
$$\Delta b = \sum_{i-\text{прод}} (v_i b_i) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i b_i) \quad (1.50)$$

$$\Delta c = \sum_{i-\text{прод}} (v_i c_i) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i c_i) \quad (1.51)$$

Значения

коэффициентов a , b и c находят в соответствующих справочниках или определяют экспериментально, например, спектроскопическими методами.

Пример 1.6. Рассчитайте тепловой эффект реакции получения газообразного хлороформа при температуре 600 К



если

известны стандартные теплоты образования и теплоемкости участников реакции:

Участники реакции	$\text{CH}_4(\text{г})$	$\text{Cl}_2(\text{г})$	$\text{CHCl}_3(\text{г})$	$\text{HCl}(\text{г})$
$\Delta H^0_{\text{f}, 298}$, кДж/моль	-74.9	0	-100.4	-92.3
c_p , Дж/(моль·К)	17.5	36.7	81.4	26.5

Решение.

Согласно первому следствию из закона Гесса

$$\Delta H^0_{\text{f}, 298} = -100.4 - 3 \cdot 92.3 - (-74.9) = -306.4 \text{ кДж/моль} = -306.4 \text{ X}$$

10^3 Дж/моль Изменение теплоемкости, происходящее в ходе реакции

$$\Delta C_p = 3 \cdot 26.5 + 81.4 - (17.5 + 3 \cdot 36.7) = 33.3 \text{ Дж/(моль·К)}$$

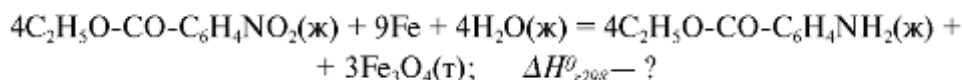
$$\Delta H^0_{\text{f}}(600) = -306.4 - 103 + 33.3(600 - 298) = -20544 \text{ Дж/моль} \sim -$$

20.5 кДж/моль (реакция экзотермическая).

Вопросы для самопроверки

1. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны?
2. Какие величины являются функциями состояния и какими свойствами они обладают?
3. Работа какого процесса (обратимого или необратимого) больше и почему?
4. Что называется стандартной теплотой образования? Сгорания?

5. Как вычислить тепловой эффект реакции по стандартным теплотам образования? Сгорания?
6. Как формулируется закон Гесса и где он применяется?
7. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры?
8. При температуре 298 К рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции получения этилового эфира аминобензойной кислоты (полупродукта при получении анестезина):



если

известны стандартные теплоты образования участников реакции:

Вещество	ΔH_{r298}^0 , кДж/моль
$C_9H_9O_4N(ж)$	-463.2
$H_2O(ж)$	-273.2
$C_9H_{11}O_2N(ж)$	-1759.0
$Fe_3O_4(т)$	-1068.0

Ответ: $\Delta H_{r298}^0 = -7285.0$ кДж/моль.

Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции получения газообразного диэтиламиноэтанола (полупродукта при синтезе новокаина) при 298 К по реакции



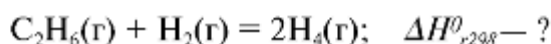
если

известны стандартные теплоты образования участников реакции:

Вещество	ΔH_{r298}^0 , кДж/моль
$(C_2H_5)_2N(г)$	-81.6
$(C_2H_5)_2O(г)$	-48.8
$(C_2H_5)_2NCH_2OH(г)$	-341.6

Ответ: $\Delta H_{r298}^0 = -211.2$ кДж/моль.

10. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при

стандартных условиях и базисной температуре 298 К, если известны стандартные теплоты сгорания участников реакции:

Вещество	ΔH^0_{r298} кДж/моль
$C_2H_4(g)$	-1491,2
$CH_4(g)$	-851,2
$H_2(g)$	-273,2

Ответ: $\Delta H^0_{r298} = 62.0$ кДж/моль.

ГЛАВА 2. ЭНТРОПИЯ. ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§2.1. Энтропия

Термодинамические процессы в термодинамике описывают термодинамическими функциями, каждая из которых представляет собой виртуальный образ, отображение системы в некоем воображаемом зеркале. Такое описание в первой главе мы сравнили с многомерным театром теней, в котором действие одновременно отображается на нескольких стенах-плоскостях. Простота восприятия в нем зависит от действия на сцене и от картинки, выбранной для наблюдения. Если, например, изучать механическое движение тела по изображению на плоскости, параллельной движению, то восприятие не вызывает трудностей. Скорость движения изображения равна скорости движения тела. Если же для этой цели использовать картинку на плоскости, перпендикулярной движению, восприятие движения становится сложным. То же самое имеет место в термодинамике. Процесс, в зависимости от условий его проведения, сложно описывается одними термодинамическими функциями и сравнительно просто другими. Их-то и используют для изучения. Это не значит, что других термодинамических функций для данного процесса не существует. Они существуют. Однако их применение не эффективно. Например, для описания теплового эффекта реакции, протекающей при постоянном объеме, удобно пользоваться внутренней энергией; в этом случае тепловой эффект численно равен изменению этой термодинамической функции. Однако если тот же процесс осуществляется при постоянном давлении, то тепловой эффект уже не равен изменению внутренней энергии. Внутренняя

энергия при этом, конечно, существует и может в ходе реакции измениться, но ее изменение уже не равно тепловому эффекту. Тепловой эффект теперь удобно описывать другой термодинамической функцией - энтальпией. При постоянном давлении изменение энтальпии численно равно тепловому эффекту реакции. В XIX в. выяснилось, что существуют процессы, для которых рассмотренных нами ранее функций состояния - внутренней энергии и энтальпии - недостаточно. В связи с этим в 1865 г. Р. Клаузиус предложил новую термодинамическую функцию, названную им *энтропией**. Энтропия обозначается символом S . Она имеет конкретное численное значение, когда система находится в определенном состоянии. Это значение не зависит от того, каким путем система попала в данное состояние. Изменение энтропии, сопровождающее процесс, не зависит от пути перехода и численно равно разности значений энтропии в конечном и исходном состоянии.

Наряду с Р. Клаузиусом изучением энтропии интенсивно занимался Л. Больцман. Ему принадлежит теоретическое обоснование этого понятия. Согласно Л. Больцману, энтропия - это логарифм от числа, возможных для системы состояний, т.е.

Энтропией называется функция состояния, определяемая уравнением:

$$k \ln \Delta\Gamma = S \quad (2.1)$$

в котором k - *постоянная Больцмана*, а $\Delta\Gamma$ - *статистический вес*. Постоянная Больцмана представляет собой отношение универсальной газовой постоянной R , к числу молекул ($k = R/N$, где N - *число Авогадро*). Ее вводят для того, чтобы измерять энтропию в энергетических единицах - *Дж/(моль К)*. Однако во многих научных работах обходятся без k . При этом энтропия становится безразмерной величиной, а температура, величиной с размерностью энергии. Статистический вес $\Delta\Gamma$ характеризует область состояний, в которых можно встретить систему. Поэтому *энтропия характеризует число состояний, доступных для системы*, а значит, энтропия является *мерой неупорядоченности* системы.

Продemonстрируем последнее утверждение на примере. Рассмотрим идеальный порядок - идеальный кристалл. В таком кристалле каждый атом имеет одно строго определенное положение. Других состояний для идеального кристалла не существует. Энтропия представляет собой логарифм от числа состояний и поэтому для идеального кристалла она

* Слово энтропия образовано от слова энергия «эн» и «тропе» (*греч.*) - превращение.

окажется равной нулю. Нарушим порядок в кристалле. Уберем из него один из атомов - создадим вакансию. Теперь количество возможных состояний кристалла будет определяться количеством комбинаций в расположении вакансии в кристалле. Энтропия кристалла возрастет. Внесем в кристалл еще больший беспорядок. Уберем из него еще один атом. Число комбинаций в расположении двух вакансий больше, чем в расположении одной вакансии. Очевидно, что больше станет и энтропия. Чем больше неупорядоченность системы, тем больше ее энтропия.

Энтропия является величиной аддитивной, отражая тем самым способность статистического веса к умножению. При объединении подсистем каждое состояние одной подсистемы обогащается всеми состояниями других, и поэтому статистический вес объединенной системы находится как произведение статистических весов отдельных подсистем.

§2.2. Закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики)

Статистическая физика свидетельствует, что наряду с неупорядоченностью энтропия характеризует вероятность наиболее вероятного состояния системы. Отсюда логически вытекает закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики), который был открыт Р. Клаузиусом в 1865 г. Он установил, что в замкнутой системе предоставленной самой себе, энтропия никогда не убывает. Она увеличивается или, в предельном случае, остается постоянной:

$$dS \geq 0 \quad (2.1)$$

Соответственно этим двум возможностям все процессы, происходящие в макромире, разделяются на необратимые и обратимые. Под первыми понимают процессы, в которых энтропия возрастает. Направление таких процессов нельзя изменить на противоположное, так как при этом энтропия должна была бы уменьшаться. Обратимыми же называют процессы, при которых энтропия замкнутой системы остается постоянной и которые, следовательно, могут происходить в обратном направлении.

Оправданность введения энтропии особенно ярко проявляется при определении критерия возможности и предела протекания самопроизвольного процесса.

Самопроизвольные процессы не идут в обратном направлении. Об этом свидетельствует весь опыт человечества. Например, вода самопроизвольно не поднимается вверх по склону, с которого самопроизвольно стекает. Тепло

самопроизвольно не переходит от холодного тела к горячему, хотя от горячего к холодному переходит самопроизвольно. Самопроизвольные процессы являются необратимыми процессами. Обращение самопроизвольных процессов требует затрат внешней энергии. В изолированной системе обмен энергией с внешней средой исключен. Поэтому в изолированной системе возможно протекание только самопроизвольных, а значит, необратимых процессов. Критерием возможности протекания необратимых процессов является закон возрастания энтропии, а это значит:

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает; процесс может идти самопроизвольно до тех пор, пока не будет достигнуто максимальное для данных условий значение энтропии.

Закон возрастания энтропии применим не только к изолированным системам. В общем случае его можно сформулировать следующим образом:

Для любого бесконечно малого изменения в любой системе дифференциал энтропии больше, чем элементарное приведенное количество теплоты, сообщаемое системе $\delta Q/T$, или равно ему:

$$dS \geq \delta Q/T \quad (2.2)$$

Имеются и другие формулировки закона возрастания энтропии, но все они приводят к одним и тем же результатам. Например, Клаузиус сформулировал закон в следующем виде: невозможно самопроизвольно передавать тепло от холодного тела к горячему. Продемонстрируем эквивалентность его формулировки неравенствам (2.1) и (2.2). Для этого предположим, что имеется изолированная система, состоящая из двух тел 1 и 2, не находящихся в равновесии друг с другом. Их температуры T_1 и T_2 различны. Пусть первое тело 1 «горячее», а второе 2 - «холодное»:

$$T_1 > T_2 \quad (2.3)$$

Предположим противное Клаузиусу: в системе осуществляется самопроизвольный переход тепла от холодного тела 2 к горячему 1. Изменение энтропии dS , происходящее при самопроизвольном процессе в системе, в целом должно удовлетворять неравенству (2.1):

$$dS \geq 0 \quad (2.4)$$

а изменения энтропии, происходящие в каждом из тел, - неравенству (2.2):

$$dS_1 \geq \frac{\delta Q_1}{T_1} \quad (2.5)$$

$$dS_2 \geq \frac{\delta Q_2}{T_2} \quad (2.6)$$

Здесь dS_1 и dS_2 элементарное изменение энтропии первого и второго тела соответственно.

Энтропия - величина аддитивная, поэтому:

$$dS = dS_1 + dS_2 \quad (2.7)$$

Складывая (2.5) и (2.6), с учетом (2.7) получим:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \geq 0 \quad (2.8)$$

В этом неравенстве фигурирует одно и то же количество теплоты: $|\delta Q_2| = |\delta Q_1| = |\delta Q|$. Система изолирована, и то, что уходит из тела 2, приходит в тело 1. Однако тепло является алгебраической величиной. Его знак зависит от того, приходит оно к телу или уходит из тела. Значит, δQ_2 и δQ_1 имеют разные знаки: $\delta Q_2 < 0$, $\delta Q_1 > 0$. Так что (2.8) приобретает вид:

$$\frac{\delta Q}{T_1} \geq \frac{\delta Q}{T_2} \quad (2.9)$$

Неравенство (2.9) может быть удовлетворено только в том случае, если температура первого тела меньше или равна температуре второго тела ($T_1 \leq T_2$), а это противоречит сделанному нами предположению (2.3), т.е. тому, что тепло самопроизвольно переходит от холодного тела к горячему.

В заключение подчеркнем: закон возрастания энтропии вовсе не означает, что процессы, для которых (2.2) не выполняется, невозможны. Нет, они возможны, но такие процессы самопроизвольно протекать не могут. Для их проведения требуются затраты энергии извне.

Пример 2.1.

Какой вывод можно сделать о протекающем процессе при нагревании воды до кипения, если $S_{H_2O(ж.)} = 69,9$ Дж/(моль·К), а $S_{H_2O(пар)} = 188,7$ Дж/(моль·К)?

Решение.

Поскольку энтропия является функцией состояния, изменение энтропии ΔS можно рассчитать, вычтя из значения энтропии конечного состояния, энтропию состояния исходного:

$$\Delta S = 188,7 - 69,9 = 118,8 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Вывод: при переходе воды в пар увеличивается энтропия, следовательно, растет хаотичность в системе.

§2.3. Третий закон термодинамики

Третий закон термодинамики (так называемая теорема Нернста (1906)) гласит:

Энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле.

Это легко понять, если вспомнить, что энтропия это логарифм статистического веса, характеризующего число состояний, доступных для системы. При абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в одном определенном состоянии. Другими словами, статистический вес состояния тела равен единице, а значит, энтропия - нулю.

Теорема Нернста позволяет вычислять абсолютные значения термодинамических величин. Например, энтропия при заданном значении давления может быть найдена из интеграла:

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad (2.10)$$

При постоянном давлении $\delta Q = C_p^0 \cdot dT$, где C_p^0 - изобарная теплоемкость (см. гл.1).

§2.4. Расчет изменений энтропии

Энтропия является функцией состояния, благодаря чему ее изменение ΔS в том или ином процессе не зависит того, каким путем, обратимым или необратимым, он происходит. Оно численно равно разности значений энтропии в конечном и исходном состоянии. Поэтому, если известны значения энтропии в этих состояниях, расчеты носят тривиальный характер. Так рассчитываются, например, изменение энтропии в химической реакции.

Изменение энтропии в химической реакции

Изменение энтропии при протекании химической реакции рассчитывают с применением табличных данных о значениях стандартной энтропии участников S° :

$$\Delta S_r^\circ = \sum_{i-\text{прод}} (\nu_i S_i^\circ) - \sum_{i-\text{исх}} (\nu_i S_i^\circ) \quad (2.11)$$

где ν_i -

стехиометрические коэффициенты.

Если же значения энтропии в конечном или исходном состоянии неизвестны, расчеты осуществляют на основе второго закона термодинамики.

Аналитическое выражение закона зависит от обратимости процесса, благодаря чему появляются некоторые особенности расчетов обратимых и необратимых процессов.

Изменение энтропии в обратимых процессах

В качестве примеров обратимых процессов рассмотрим плавление вещества, испарение жидкости при постоянном давлении, нагревание тела и изотермическое расширение идеального газа.

Изменение энтропии в точке плавления (кристаллизации)

Плавление вещества, так же как и его кристаллизация, является примером изотермических превращений, которые могут идти в обратном направлении при бесконечно малом изменении температуры. Для таких процессов температура T постоянна, и закон возрастания энтропии (2.2) легко интегрируется:

$$S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \Delta S = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H}{T} \quad (2.12)$$

где ΔH - теплота плавления (кристаллизации). *Пример 2.2.*

Рассчитайте изменение энтропии при замерзании 1 г воды при $T = 273$ К и давлении $p = 1.013 \times 10^5$ Па, если при этих условиях теплота кристаллизации $\Delta H = -333.70$ Дж/г.

Решение.

Согласно (2.12) имеем:

$$S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \Delta S = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{333.70}{273} = -1.22 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{K})$$

Знак

изменения энтропии определяется знаком теплоты превращения ΔH . При

кристаллизации теплота выделяется и $\Delta H < 0$. Уменьшение энтропии при замерзании согласуется с представлениями об энтропии как о мере неупорядоченности.

Изменение энтропии при испарении

Испарение жидкости, как и плавление вещества, является примером изотермических превращений, которые могут идти в обратном направлении при бесконечно малом изменении температуры. Поэтому изменение энтропии при испарении вычисляется аналогично (2.12), в котором под ΔH понимается теплота испарения.

Пример 2.3.

Рассчитайте изменение энтропии в процессе испарения 1 моль воды при $T = 298$ К и постоянном давлении, если при этих условиях молярная теплота испарения составляет $\Delta H = 44$ Дж/моль.

Решение.

Согласно (2.12) имеем:

$$S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \Delta S = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{44}{298} = 0.15 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

При

испарении энтропия возрастает, что свидетельствует о возрастании неупорядоченности в системе.

Изменение энтропии при нагревании

Возрастание энтропии системы, вызванное нагреванием, можно рассчитать, воспользовавшись возможностью обратимого повышения температуры.

Энтропия является функцией состояния, и ее изменение не зависит от того, обратимо или необратимо осуществлялся процесс. Повышение температуры тела можно осуществлять обратимо. В этом случае при постоянном давлении теплота, поглощенная на каждой бесконечно малой стадии, равна изобарной теплоемкости c_p , умноженной на бесконечно малый прирост температуры dT , и закон возрастания энтропии принимает вид:

$$dS = \frac{c_p dT}{T} \quad (2.13)$$

Интегрирование (2.13) зависит от влияния температуры на теплоемкость. Если она влияет на теплоемкость, то в (2.13) перед интегрированием можно

подставить эмпирическое уравнение подобное (1.31). Если теплоемкость не зависит от температуры, то получим результат:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} = c_p (\ln T_2 - \ln T_1) \quad (2.14)$$

который свидетельствует о возрастании энтропии вместе с повышением температуры, что согласуется с возрастанием неупорядоченного движения молекул системы при нагревании.

Если нагревание осуществляется при постоянном объеме, то вместо изобарной теплоемкости c_p , следует воспользоваться изохорной c_v .

Изменение энтропии для необратимых процессов

Изменение энтропии для необратимого процесса можно рассчитать, представляя его несколькими обратимыми стадиями. Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим замерзание воды при -10°C .

Замерзание переохлажденной воды является необратимым процессом, но его можно провести в три обратимые стадии: нагрев воды до 0°C , кристаллизация при 0°C и охлаждение до -10°C . Методика расчета для каждой из этих стадий уже рассматривалась нами. Используя прежние результаты, запишем:

$$\text{H}_2\text{O(ж.) при } -10^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O(ж.) при } 0^\circ\text{C}; \quad \Delta S_1 = \int_{263}^{273} c_{\text{жид}} \frac{dT}{T}$$

$$\text{H}_2\text{O(ж.) при } 0^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O(тв.) при } 0^\circ\text{C}; \quad \Delta S_2 = \frac{\delta Q_{\text{фаз}}}{T}$$

$$\text{H}_2\text{O(тв.) при } 0^\circ\text{C} \rightarrow \text{H}_2\text{O(тв.) при } -10^\circ\text{C}; \quad \Delta S_3 = \int_{273}^{263} c_{\text{лед}} \frac{dT}{T}$$

Общее

изменение энтропии в результате замерзания воды находится простым суммированием приведенных стадий:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 75.24 \ln \frac{273}{263} + \frac{(-5996.63)}{273} + 36.87 \ln \frac{263}{273} = -20.57 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Оно

указывает, что при замерзании воды энтропия уменьшается, но это ничуть не противоречит закону возрастания энтропии. Вода является только частью изолированной системы. Второй частью системы является окружающая среда. Чтобы показать, что энтропия изолированной системы возрастает, рассмотрим изменение энтропии окружающей среды, находящейся в контакте с водой. Окружающая среда представляет собой огромный резервуар, поэтому теплота,

выделяющаяся при замерзании воды, вызовет лишь бесконечно малое изменение ее температуры. Процесс передачи тепла окружающей среде является обратимым процессом, изменение энтропии в котором при постоянной температуре легко вычислить:

$$\Delta S_{oc} = \frac{\delta Q_{кр,263}}{T} = \frac{5612.90}{263} = 21.32 \text{ Дж}/(K \cdot \text{моль})$$

Здесь δQ -

теплота, выделяющаяся при кристаллизации воды при -10°C .

Общее изменение энтропии системы «вода плюс окружающая среда» находится суммированием изменений в воде и окружающей среде:

$$\Delta S_{общее} = \Delta S + \Delta S_{oc} = -20.57 + 21.32 = 0.75 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$$

Таким образом энтропия изолированной системы в процессе самопроизвольного замерзания переохлажденной воды возрастает, как и предсказывается вторым законом термодинамики.

Изменение энтропии при расширении идеального газа

Расширение идеального газа можно провести обратимо (см. гл. 1). Для обратимого процесса закон возрастания представляется равенством:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.15)$$

в котором элементарное количество теплоты δQ легко найти из закона сохранения в дифференциальной форме:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (2.16)$$

Изменение внутренней энергии dU можно вычислить как произведение изохорной теплоемкости c_V и элементарного изменения температуры dT (гл. 1). С учетом этого получим:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_V}{T} dT + \frac{pdV}{T} \quad (2.17)$$

Во втором слагаемом давление представим из уравнения состояния идеального газа

$$pV = RT \quad (2.18)$$

и

проинтегрируем (2.17), в предположении, что изохорная теплоемкость не зависит от температуры:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V} = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.19)$$

Полученный результат свидетельствует, что при постоянной температуре расширение осуществляется только за счет возрастания объема, что согласуется с представлениями об энтропии как мере числа состояний системы.

§2.5. Фундаментальное уравнение для закрытых систем

Для закрытой системы постоянного состава, в которой может совершаться только работа расширения, первый и второй законы термодинамики можно представить одним уравнением, которое легко получить из дифференциальной формы закона сохранения энергии (1.11). Приведем (1.11) здесь еще раз:

$$\delta Q = dU + pd \quad (2.20)$$

Элементарную теплоту δQ , фигурирующую в этом уравнении, найдем из закона возрастания энтропии (2.3) в предположении обратимости процесса:

$$\delta Q = T dS \quad (2.21)$$

Подставим (2.21) в (2.20) и получим:

$$dU = TdS - pdV \quad (2.22)$$

Уравнение (2.22) называют *фундаментальным уравнением* для закрытой системы постоянного состава, которая может совершать только работу расширения. Его фундаментальный характер определяется тем, что оно, как мы увидим дальше, позволяет исходя из какой-либо функции состояния определять все остальные термодинамические величины.

§2.6. Термодинамические потенциалы

Мы уже отмечали, что в термодинамике выбор функции состояния для описания процесса зависит от условий его проведения. Внутренняя энергия удобна при определении теплового эффекта реакции при неизменном объеме, энтальпия удобна для определения теплового эффекта реакции, протекающей при постоянном давлении, энтропия является удобной функцией для определения возможности и предела самопроизвольного процесса в *изолированной системе*. Для системы, находящейся при постоянной температуре и постоянном объеме, как и для системы, находящейся при постоянной температуре и постоянном давлении, удобно ввести свои термодинамические функции: *свободную энергию*

Гельмгольца и *свободную энергию Гиббса*. Эти термодинамические функции иногда объединяют общим названием - *термодинамические потенциалы**.

Рассмотрим систему, находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при температуре T , в которой происходит бесконечно малый *необратимый процесс* и совершается только работа расширения. Система обменивается с резервуаром теплотой δQ и для нее справедливо уравнение (2.2) со строгим знаком неравенства:

$$dS > \delta Q/T \quad (2.23)$$

Избавимся в (2.23) от знаменателя и заменим δQ , найденным из уравнения (2.20):

$$dU + pdV - TdS < 0 \quad (2.24)$$

Неравенство (2.24) применимо во всех случаях, когда происходит самопроизвольный процесс и совершается *только работа расширения*. Если объем и энтропия системы сохраняются постоянными, то

$$(dU)_{v,s} < 0 \quad (2.25)$$

Это соответствует нашему опыту. Бильярдный шар самопроизвольно скатывается вниз. В механической системе стабильным является состояние с наименьшей энергией.

Если сохранять постоянным объем и внутреннюю энергию, изолируя систему, (2.24) переходит в

$$dS > 0 \quad (2.26)$$

Следовательно, энтропия в таком необратимом процессе должна увеличиваться. Что также соответствует нашему опыту. Разнородные газы, находящиеся в разных сосудах, после соединения сосудов, самопроизвольно перемешиваются.

Если система не изолирована, но в ходе бесконечно малого необратимого процесса сохраняется постоянным объем, то неравенство (2.24) переходит в неравенство:

* Иногда в это понятие включают еще и внутреннюю энергию и энтальпию.

$$(dU - TdS)_{v} < 0 \quad (2.27)$$

которое можно записать в виде:

$$d(U - TS)_{v} < 0 \quad (2.28)$$

Термодинамическая функция в круглых скобках получила название свободной энергии Гельмгольца.

Свободной энергией Гельмгольца называют термодинамическую функцию состояния, удовлетворяющую уравнению:

$$A = U - TS \quad (2.29)$$

Ее обычно обозначают символом А. Таким образом:

$$d(A)_{v,T} < 0 \quad (2.30)$$

Другое название свободной энергии Гельмгольца - изохорно-изотермический потенциал; или просто изохорный потенциал.

Из (2.30) следует, что в необратимом, а значит в самопроизвольном, процессе при постоянной температуре и объеме, когда совершается только работа расширения, свободная энергия Гельмгольца уменьшается.

Обычно в лабораториях химические реакции проводятся в открытых сосудах, т.е. при постоянном давлении. При постоянном давлении и постоянной температуре (2.24) можно представить в виде дифференциала некоторой функции G:

$$d(G)_{T,p} < 0 \quad (2.31)$$

Эта функция получила название свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермический, или просто изобарный потенциал, или просто потенциал).

Свободной энергией Гиббса называют термодинамическую функцию состояния, удовлетворяющую уравнению:

$$G = U + pV - TS \quad (2.32)$$

Свободная энергия Гиббса является удобным критерием возможности, направления и предела протекания процесса в изобарно-изотермических условиях. Неравенство (2.31) позволяет утверждать, что в необратимом, а значит, в самопроизвольном, процессе при постоянных температуре и давлении, когда совершается только работа расширения, свободная энергия Гиббса уменьшается.

Обобщая все вышесказанное, можно констатировать: Необратимый процесс всегда приводит к экстремуму той или иной термодинамической функции. В изолированной системе - к максимуму энтропии; в системе с постоянным объемом и энтропией - к минимуму свободной энергии; в системе с постоянным объемом и температурой - к минимуму свободной энергии Гельмгольца; и наконец, в системе с постоянной температурой и объемом - к минимуму свободной энергии Гиббса.

Если процессы обратимы, то все знаки неравенства нужно заменить знаками равенства. Условия необратимости и обратимости для процессов, в которых совершается только работа расширения, даны в табл. 2.1. Каждая строка в этой таблице представляет собой математическое выражение второго закона термодинамики - закона возрастания энтропии. Эти соотношения можно применять как к бесконечно малым, так и к конечным изменениям, заменив в последнем случае символ d на символ Δ .

Таблица 2.1. Критерии необратимости и обратимости для процессов, в которых совершается только работа расширения

Для необратимых процессов	Для обратимых процессов
$(dS)_{V,U} > 0$	$(dS)_{V,U} = 0$
$(dU)_{V,S} < 0$	$(dU)_{V,S} = 0$
$(dA)_{T,V} < 0$	$(dA)_{T,V} = 0$
$(dG)_{T,p} < 0$	$(dG)_{T,p} = 0$

§2.7. Термодинамические потенциалы и работа

Рассуждения, приведенные в предыдущем разделе, ограничивались системами, способными проводить лишь работу расширения. Рассмотрим теперь систему, которая может производить любую работу. Выберем систему, находящуюся в контакте с тепловым резервуаром при температуре T , в которой происходит бесконечно малый *обратимый процесс*, сопровождающийся работой δw_{br} и

обменом теплотой δQ с резервуаром. Для такого процесса закон возрастания энтропии (2.2) записывается в виде:

$$dS = \delta Q/T \quad (2.33)$$

а закон сохранения (1.2) в виде:

$$dQ = dU - \delta w_{обp} \quad (2.34)$$

Подставив (2.34) в (2.33) после элементарных преобразований получим: $-dU + TdS = -(dU - TdS) = -d(A)_T = -\delta w_{обp}$ (2.35)

Уменьшение изохорного потенциала равно максимальной работе, которую может совершить система в изотермическом процессе (напомним, что работа, полученная при обратимом процессе, равна максимальной работе, которую может совершить система).

Для процессов, протекающих при постоянном давлении,

$$(dGj)_{zp} = (dA)_T + pdV \quad (2.36)$$

Поэтому из (2.35) следует:

$$-(dG)_{T,p} = -\delta w_{обp} - pdV \quad (2.37)$$

В обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре и постоянном давлении, уменьшение изобарного потенциала равно максимальной работе, которую может совершить система, за вычетом работы расширения.

Если же процесс протекает необратимо, то

$$dS > \delta Q/T \quad (2.38)$$

и уменьшение изобарного потенциала в изобарно-изотермическом процессе будет больше, чем максимальная работа, которую может совершить система сверх работы расширения. В этом легко убедиться, повторив все вышеприведенные выкладки с неравенством (2.38).

§2.8. Энтропия как мера связанной энергии

Результаты, полученные выше, демонстрируют обоснованность использования термина «свободная энергия» для термодинамических

потенциалов (2.29) и (2.32). Согласно уравнению (2.35), максимальная работа, которая может быть получена от системы W_{max} , равна разности между внутренней энергией и произведением TAS :

$$W_{max} = (\Delta A)t = AU - T\Delta S = \Delta U - (TS_2 - TS_1) \quad (2.39)$$

где S_1 - энтропия исходного состояния, а S_2 - энтропия конечного состояния.

Следовательно, потенциал A , а значит, и G характеризуют ту часть энергии, которая может быть превращена в работу. Оставшаяся часть внутренней энергии, ни при каких условиях, не может быть превращена в работу, и поэтому ее иногда называют *связанной энергией*. Величина связанной энергии зависит от энтропии. Чем больше S_j в (2.39), тем больше TS_j и тем ниже работоспособность системы. В связи с этим связанную энергию характеризуют произведением TS , которое позволяет рассматривать энтропию как *меру связанной энергии*. При одинаковом запасе внутренней энергии большей работоспособностью обладает система с меньшей энтропией. Например, сжатый и разряженный газ имеют разную энтропию. Большему объему, занимаемому разряженным газом, соответствует большая энтропия. Сжатый газ занимает меньший объем, его энтропия ниже. Поэтому при одинаковом запасе общей энергии сжатый газ в сравнении с разряженным, обладает большей работоспособностью.

Обобщая все сказанное в этой главе об энтропии, можно констатировать, что энтропия характеризует число состояний, доступных для системы, отражает вероятность наиболее вероятного состояния, является мерой неупорядоченности системы и мерой связанной энергии.

§2.9. Термодинамические потенциалы и их частные производные

Термодинамические функции состояния внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия Гельмгольца A и свободная энергия Гиббса G получили название потенциалов по аналогии с механическим потенциалом, который позволяет по частным производным рассчитывать параметры силового поля. Составим частные производные для термодинамических потенциалов. Начнем с внутренней энергии. В закрытой системе постоянного состава внутренняя энергия является функцией от S и V . Ее полный дифференциал выражается формулой:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.40)$$

При

сравнении (2.40) с фундаментальным уравнением (2.22) видно,

что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (2.41)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (2.42)$$

Частные

производные других термодинамических потенциалов можно найти, если продифференцировать уравнения, определяющие соответствующие потенциалы.

Из определения энтальпии

$$H = U + pV \quad (2.43)$$

получим:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (2.44)$$

Воспользуемся фундаментальным уравнением (2.22) и найдем:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (2.45)$$

Откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T \quad (2.46)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (2.47)$$

Из определения свободной энергии Гельмгольца

$$A = U - TS \quad (2.48)$$

следует дифференциал

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (2.49)$$

который

после подстановки (2.22) дает:

$$dA = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (2.50)$$

Откуда

находим частные производные:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (2.51)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (2.52)$$

из определения свободной энергии Гиббса:

$$G = U + pV - TS \quad (2.53)$$

(2.22) найдем дифференциал:

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp \end{aligned} \quad (2.54)$$

позволяющий составить частные производные:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (2.55)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.56)$$

Наконец,

с учетом

Формулы

(2.41-2.42), (2.46-2.47), (2.51-2.52), (2.55-2.56) показывают, что, зная какую-либо из величин U , H , A , G , и составляя ее частные производные, можно определить все остальные термодинамические величины. По этой причине функции U , H , A , G называют термодинамическими потенциалами.

§2.10. Химический потенциал. Уравнение Гиббса-Дюгема

Система, в которую вводятся или из которой выводятся какие-то вещества или в которой происходят химические реакции, называется открытой системой. В такой системе внутренняя энергия оказывается зависимой от количества вещества. Если в системе содержится k различных веществ, внутренняя энергия оказывается зависимой от содержания каждого из веществ. Внутреннюю энергию такой системы можно рассматривать как функцию S , V , n_1 , n_2 , n_k , где n_i - число моль i -го вещества. В этом случае для гомогенной системы полный дифференциал U записывается в виде:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (2.57)$$

где $i \neq j$; это значит, что в производных под знаком суммирования сохраняются постоянными числа моль всех компонентов, кроме i -го.

Две первые производные определены уравнениями (2.41-2.42), а последняя получила название *химического потенциала* μ .

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i \quad (2.58)$$

Используя

определения H , A и G , легко показать, что

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i \quad (2.59)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i \quad (2.60)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i \quad (2.61)$$

Откуда

следуют четыре определения химического потенциала:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (2.62)$$

(где $i \neq j$) обобщая которые, можно констатировать, что химическим потенциалом называют изменение термодинамического потенциала при добавлении одной частицы к бесконечно большому количеству вещества.

Бесконечно большое количество вещества включено в определение, чтобы отразить требование неизменности состава системы при добавлении частицы. Если же система состоит из однородных частиц, то химический потенциал есть не что иное, как термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице.

Уравнение (2.58) может быть представлено в интегральной форме:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (2.63)$$

которая

позволяет, используя определения термодинамических потенциалов H , A и G , получить:

$$H = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (2.64)$$

$$A = -pV \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (2.65)$$

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (2.66)$$

Последнее

выражение является одной из форм уравнения Гиббса-Дюгема. Оно представляет особый интерес, поскольку демонстрирует, что изобарный потенциал является суммой вкладов компонентов, составляющих систему.

§2.11. Зависимость изобарного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса-Гельмгольца

Уравнение, связывающее изобарный потенциал с температурой, впервые независимо друг от друга получили Гиббс и Гельмгольц. Это уравнение можно получить подстановкой частной производной (2.55) в определение изобарного потенциала:

$$G = U + pV - TS = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot T \quad (2.67)$$

Чтобы

переписать его для конечных приращений, прибегнем к следующему приему. Увеличим размеры рассматриваемой системы в N раз, сохраняя температуру и давление. При этом значения энтальпии и изо-

барного потенциала, как величин аддитивных, возрастут во столько же раз, и поэтому для них оказываются справедливыми следующие соотношения:

$$\Delta H = N \cdot H - H = (N-1)H \quad (2.68)$$

$$\Delta G = N \cdot G - G = (N-1)G \quad (2.69)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = N \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\partial G}{\partial T} = (N-1) \frac{\partial G}{\partial T} \quad (2.70)$$

Сопоставляя эти соотношения с уравнением (2.67), убеждаемся, что (2.67) можно представить в виде

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \cdot T \quad (2.71)$$

который с учетом

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (2.72)$$

позволяет найти искомое уравнение:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.73)$$

Аналогичное равенство справедливо для изохорного потенциала:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (2.74)$$

Уравнения

(2.73-2.74), так же как (2.67), называют уравнениями Гиббса-Гельмгольца. В этой форме уравнения Гиббса-Гельмгольца наиболее часто используются для расчетов изменений термодинамических потенциалов при протекании химических реакций.

§2.12. Химический потенциал идеального газа

Аналитическое выражение для химического потенциала идеального газа можно получить, если воспользоваться частной производной

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (2.75)$$

и

уравнением состояния идеального газа

$$pV = nRT \quad (2.76)$$

Если

подставить (2.76) в (2.75) и провести преобразования, то получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$d \left(\frac{G}{n} \right) = d\mu = \frac{RT}{p} dp \quad (2.77)$$

которое

можно проинтегрировать от определенного стандартного давления p^0 до любого давления p :

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = RT \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} \quad (2.78)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (2.79)$$

Химический потенциал при стандартном давлении μ^0 называется стандартным

химическим потенциалом. Стандартный химический потенциал имеет разные значения при различных температурах. За стандартное давление принято давление, равное одной атмосфере (см. гл. 1), и поэтому (2.79) обычно записывается в виде:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (2.80)$$

Однако следует помнить, что p фактически заменяет величину p/p^0 , которая не имеет размерности. Нельзя взять логарифм от 5 атм., но возможно от безразмерного числа 5.

§2.13. Фугитивность и активность

Реальные газы не подчиняются законам, полученным для идеальных газов. Это происходит от взаимодействия между молекулами, детальный учет которого ведет к неприемлемо сложным уравнениям. В связи с этим Льюис (1901) прибег к приему, который позволил использовать законы идеальных систем для описания систем реальных. Он предложил заменить давление новой величиной - фугитивностью (другое название - летучесть), которая учитывает как давление, так и взаимодействие между молекулами данного газа. По сути дела, фугитивность представляет собой эффективное давление, т.е. то давление, которым бы обладал газ с данными свойствами, будь он идеальным.

Фугитивностью газа называется величина, которая аналитически связана с различными термодинамическими свойствами данного газа, точно так же как с этими свойствами в идеальных газах связано давление.

Фугитивность обозначают обычно символом f . Для выражения соотношения между фугитивностью и свойствами данного газа в любом его состоянии достаточно в соотношения, выражающие зависимость этих свойств от давления идеальных газов, вместо давления подставить фугитивность. Соответственно, химический потенциал реального газа описывается уравнением (сравните его с (2.80)):

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f \quad (2.81)$$

которое, согласно международным договоренностям принято рассматривать в качестве

определения фугитивности. В этом уравнении, как и в уравнении для идеального газа, под знаком логарифма фигурирует не фугитивность, а отношение фугитивности к фугитивности газа в стандартном состоянии, за которое принят газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении в 1 атм. Фугитивность такого газа равна единице.

Фугитивность хоть и учитывает *все* отклонения данного газа от идеального, но и зависит от температуры, давления газа, а для газовой смеси еще и от состава смеси. Поэтому замена давления фугитивностью получила распространение только благодаря возможности ее экспериментального определения, например из уравнения:

$$f = \frac{p^2}{p_{ид}} \quad (2.82)$$

где p - действительное давление газа в данных условиях; $p_{ид} = RT/V$ - давление, которым должен был бы обладать газ при данных T и V , если бы к нему было применимо уравнение газового состояния.

Отношение фугитивности к давлению называется *коэффициентом активности* (коэффициентом фугитивности) γ :

$$\gamma = \frac{f}{p} = \frac{p}{p_{ид}} \quad (2.83)$$

Откуда:

$$f = \gamma \cdot p \quad (2.84)$$

С

фугитивностью тесно связано понятие *активности*.

Активностью газа называется величина, которая аналитически связана с различными термодинамическими свойствами данного газа, точно так же как с этими свойствами в идеальных газах связана концентрация.

Ее принято обозначать символом a . Все, что было выше сказано о фугитивности, в полной мере относится к активности. В качестве ее определения принято уравнение:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2.85)$$

Она

представляет собой эффективную, т.е. как бы активную концентрацию. Она зависит от температуры и давления газа, а для компонентов газовой смеси - еще

и от состава смеси. Для выражения соотношения между активностью и свойствами данной системы в любом ее состоянии достаточно в соотношения, выражающие зависимость этих свойств от концентрации идеальных систем, вместо концентрации подставить активность.

Активность можно определить, используя фугитивность:

$$a = \frac{f}{f^0} \quad (2.86)$$

где f^0 -

фугитивность газа в стандартном состоянии, численно равная единице.

Соотношение (2.86) свидетельствует о численном равенстве фугитивности и активности и разной размерности этих величин. Если фугитивность имеет размерность давления, то *активность - величина безразмерная*. Единицы измерения в определении активности учитываются выбором стандартного состояния. Если, например, за стандартное состояние выбран раствор с молярной концентрацией, равной 1 моль/л, то активность вычисляется из (2.85), используя стандартный химический потенциал при единичной молярной концентрации; если же за стандартное состояние выбрано состояние с мольной долей в единицу, активность вычисляется с использованием стандартного химического потенциала чистого вещества.

Между активностью a и концентрацией c существует соотношение, подобное (2.84):

$$a = y \cdot c \quad (2.87)$$

в котором

коэффициентом пропорциональности выступает коэффициент активности y .

Коэффициент активности является величиной

безразмерной, но это не нарушает соотношения размерностей в (2.87),

поскольку в последнем в качестве концентрации используется приведенная концентрация:

$$c = \frac{c_p}{c_0} \quad (2.88)$$

где c_p -

истинная концентрация; c_0 - единичная концентрация с размерностью, равной c_p .

Численное значение коэффициента активности, как и активности, зависит от выбора стандартного состояния, поэтому и символы, используемые для обозначения коэффициента активности, выбираются различными. Для мольных

долей применяется символ f ; для моляльностей - γ ; для молярных концентраций - u . Однако независимо от выбора стандартного состояния все термодинамические расчеты дают один и тот же результат, поскольку в этих расчетах величины, относящиеся к стандартному состоянию, сокращаются.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается суть второго закона термодинамики?
2. Как математически выражается закон возрастания энтропии для открытой системы?
3. Напишите определение энтропии, данное Больцманом.
4. Какое значение имеет третий закон термодинамики?
5. Для решения каких вопросов используется энтропия?
6. Что представляет собой химический потенциал?
7. Что называется термодинамическими потенциалами?
8. Что является критерием самопроизвольного протекания процесса в условиях постоянства давления и температуры?
9. Что называется стандартным химическим потенциалом?
10. При каком условии возможно самопроизвольное протекание химических реакций в изолированной системе?
11. Что является мерой связанной энергии?
12. Чему равна максимальная работа, которую может совершить система в изохорно-изотермических условиях?
13. Какую размерность имеет активность?
14. Как учитывается размерность при определении коэффициента активности?

ГЛАВА 3. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

§3.1. Общая характеристика растворов

Вещества, которые при растворении не распадаются на ионы, называются *неэлектролитами*, а их растворы - растворами неэлектролитов.

Растворами называют смеси, в которых частицы одного компонента (или нескольких) *равномерно* распределены в среде другого компонента и которые термодинамически устойчивы в некотором диапазоне концентраций. Однако процесс образования раствора не сводится к простому распределению одного вещества в среде другого. Это сложный многостадийный процесс, в котором перераспределение вещества является лишь одной из многих стадий.

Все компоненты раствора с точки зрения термодинамики равноценны. Тем не менее принято различать растворитель и растворенное вещество. Растворителем называют вещество, содержащееся в растворе в наибольшем количестве. Остальные компоненты раствора называют растворенными веществами. Будем дальше свойства растворителя помечать индексом «А», а свойства растворенных веществ - индексами «В», «С», и т.д.

Существуют газообразные, жидкие и твердые растворы. Чаще приходится встречаться с жидкими растворами; они же имеют наибольшее значение в фармации.

Свойства и механизмы формирования жидких растворов весьма разнообразны, благодаря чему создание единой теории растворов связано со значительными трудностями. Известны несколько точек зрения на природу растворов: физическая, химическая и комплексная. Физическая модель растворов (С. Аррениус, В. Оствальд, Я. Вант Гофф) процесс растворения рассматривает как равномерное распределение растворяемого вещества по индифферентной среде растворителя.

Химическая модель (Д.И. Менделеев, И.А. Каблуков, Н.С. Курнаков) рассматривает растворы как системы, образованные частицами растворителя, растворенного вещества и неустойчивых химических соединений, которые образуются между ними за счет водородной связи или электростатических сил взаимодействия.

Комплексная модель, объединяя физическую и химическую точку зрения, рассматривает процесс формирования раствора как взаимодействие между частицами разной полярности, обусловленной неодинаковой способностью атомов в молекуле притягивать к себе электроны. Полярными и неполярными могут быть растворители и растворенные вещества. Полярными растворителями являются кислоты, спирты, эфиры, кетоны, вода и др. В них хорошо

растворяются полярные вещества. Неполярные вещества в полярных растворителях растворяются плохо, они хорошо растворяются в неполярных растворителях (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4). Механизм растворения в рамках комплексной модели условно представляется в виде трех стадий: 1) ориентация полярных молекул растворителя вокруг частиц растворяемого вещества, образование иондипольных связей; 2) разрыв связей в растворяемом веществе; 3) сольватация ионов в растворе.

Две первые стадии связаны с затратой энергии, а третья - с ее выделением. Соотношение энергий определяет теплоту растворения, и тем самым экзотермичность или эндотермичность процесса растворения.

§3.2. Способы выражения концентрации растворов

1. *Молярная доля* (x_i) - отношение количества i -го компонента n_i , содержащегося в растворе, к общему количеству вещества в системе n :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3.1)$$

2. *Объемная доля* (φ) - отношение объема, занимаемого i -м компонентом (V_i), к общему объему системы V

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V} \quad (3.2)$$

Напомним,

что в химии количество вещества измеряется в моль.

3. *Массовая доля* (ω) - отношение массы i -го компонента (m_i) к общей массе системы m :

$$\omega_i = \frac{m_i}{m} \quad (3.3)$$

4. *Молярная концентрация* (c) - отношение количества i -го компонента (n_i) к объему, занимаемому системой V

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (3.4)$$

Молярную

концентрацию выражают в моль/ m^3 ; моль/л. Вместо обозначений моль/л допускается обозначение М. Например, 1М HCl; 0.4М КОН и т.д.

5. *Моляльная концентрация или моляльность* (b) - отношение количества i -го компонента (n_i) к массе растворителя m_p :

$$b_i = \frac{n_i}{m_p} \quad (3.5)$$

Моляльную концентрацию выражают в моль/кг. Например, под термином «одномоляльный раствор» понимается раствор, содержащий 1 моль растворенного i -го вещества в 1 кг растворителя. б. *Молярная концентрация эквивалента* (c_i') - отношение количества

эквивалентов i -го вещества (n_i'), к объему, занимаемому системой V

$$c_i' = \frac{n_i'}{V} \quad (3.6)$$

Эквивалентом называют условную часть молекулы, вступающей во взаимодействие либо с одним протоном (в кислотно-основных реакциях), либо с одним электроном (в окислительно-восстановительных реакциях), либо с двумя электронами (в реакциях комплексообразования). Молярную концентрацию выражают в моль/м³; моль/л. Вместо обозначений моль/л допускается обозначение н. Например, 1н HCl; 0.4н КОН и т.д.

§3.3. Термодинамика идеальных газовых смесей

Газообразный раствор является газовой смесью. Идеальной газовой смесью называют смесь газов, в которой химический потенциал каждого компонента описывается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (3.7) \text{ где } p_i = p x_i -$$

парциальное давление, т.е. давление, оказываемое i -м компонентом; p - общее давление смеси; x_i - мольная доля компонента i .

Идеальная газовая смесь подчиняется закону идеальных газов, в котором в качестве числа моль берется общее число моль всех присутствующих газов. Изобарный потенциал газовой смеси равен сумме вкладов различных компонентов:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (3.8)$$

Воспользуемся этим уравнением для расчета термодинамических параметров

смеси двух газов, каждый из которых до смешения находился под давлением в одну атмосферу.

Изобарный потенциал обоих газов до смешения равен:

$$G_{\text{нач}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 \quad (3.9)$$

Изобарный

потенциал после смешения (после открытия перегородки между газами)

получится в результате подстановки (3.7) в (3.8):

$$G_{\text{кон}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (3.10)$$

Разность

между (3.10) и (3.9) даст изобарный потенциал смешения ΔG :

$$\Delta G_{\text{смеш}} = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.11)$$

где $n = n_1 +$

n_2 .

Результат (3.11), где мольные доли x_i - меньше единицы и члены, содержащие логарифм, отрицательны, свидетельствует, что потенциал смешения идеальных газов отрицателен. Это указывает на самопроизвольный характер процесса смешения газов при постоянной температуре и постоянном давлении.

Энтروпию смешения $\Delta S_{\text{смеш}}$ найдем, воспользовавшись частной производной:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{\text{смеш}} \quad (3.12)$$

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (3.13)$$

а тепловой

эффект реакции смешения ΔH , воспользовавшись уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \Delta H - T \Delta S_{\text{смеш}} \quad (3.14)$$

Энтропия

смешения оказывается величиной положительной, а тепловой эффект - величиной равной нулю. Идеальные газы смешиваются при постоянных температуре и давлении без теплового эффекта. Смешение протекает исключительно за счет возрастания энтропии. Это соответствует определению идеального газа. Идеальным газом называют газ, в котором отсутствует взаимодействие между частицами². Между молекулами идеального газа нет ни притяжения, ни отталкивания, и с точки зрения энергии нет разницы между случаями, когда газы смешаны и когда они изолированы друг от друга.

В заключение отметим, что методика, использованная в настоящем разделе, носит универсальный характер. Она широко применяется для определения термодинамических параметров самых разнообразных термодинамических процессов.

§3.4. Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля

Если взаимодействие между разнородными молекулами раствора (например, А и В) равно взаимодействию между однородными молекулами (например, А и А или В и В), раствор называют идеальным.

Энергия молекул, составляющих раствор, различна, благодаря чему часть из этих молекул покидает жидкость и образует пар. Если пар и жидкость существуют при одной и той же температуре в контакте друг с другом без каких-либо изменений во времени, пар называют насыщен-

² Столкновение между частицами идеального газа занимает пренебрежимо малое время и им можно пренебречь.

ным и его количественно характеризуют давлением насыщенного пара. Если жидкость состоит из молекул только одного i -го типа, то давление насыщенного пара p_i^* называют давлением насыщенного пара над чистым компонентом i , а если жидкость состоит из молекул разного типа, то и пар содержит молекулы разных компонентов, каждый из которых вносит свой вклад в давление насыщенного пара. Вклад каждого компонента в насыщенный пар количественно характеризуют парциальным давлением $p_i = px_i$; где p - общее давление насыщенного пара; x_i - мольная доля компонента i в паре.

В идеальном растворе все молекулы связаны между собой с одинаковой прочностью, поэтому при любой концентрации раствора количество молекул того или иного компонента в паре, а значит, и парциальное давление компонента, прямо пропорционально содержанию этого компонента в растворе X_i т.е.:

$$P_i = P_i^* X_i \quad (3.15)$$

где X_i - мольная доля i -го компонента в растворе³. Соотношение (3.15), найденное Раулем (1884), носит название *закона Рауля*:

Парциальное давление насыщенного пара i -го компонента над раствором прямо пропорционально содержанию этого компонента в растворе, а коэффициентом пропорциональности является давление насыщенного пара над этим компонентом в чистом виде.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называют идеальными. В неидеальных растворах закон Рауля применим только для компонента, мольная доля которого стремится к единице, т.е. для растворителя.

Общее давление над раствором равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов, поэтому для бинарного раствора справедливо соотношение:

$$P = P_a + P_b \quad (3.16)$$

из которого с учетом (3.15) следует линейная зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от его концентрации:

³ Для обозначения мольной доли компонента в растворе выбрана прописная буква X , чтобы отличать ее от мольной доли в паровой фазе x .

$$p = p_A^* + X_B(p_B^* - p_A^*) \quad (3.17)$$

Графическое изображение закона Рауля и зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от его состава демонстрирует рис. 3.1.

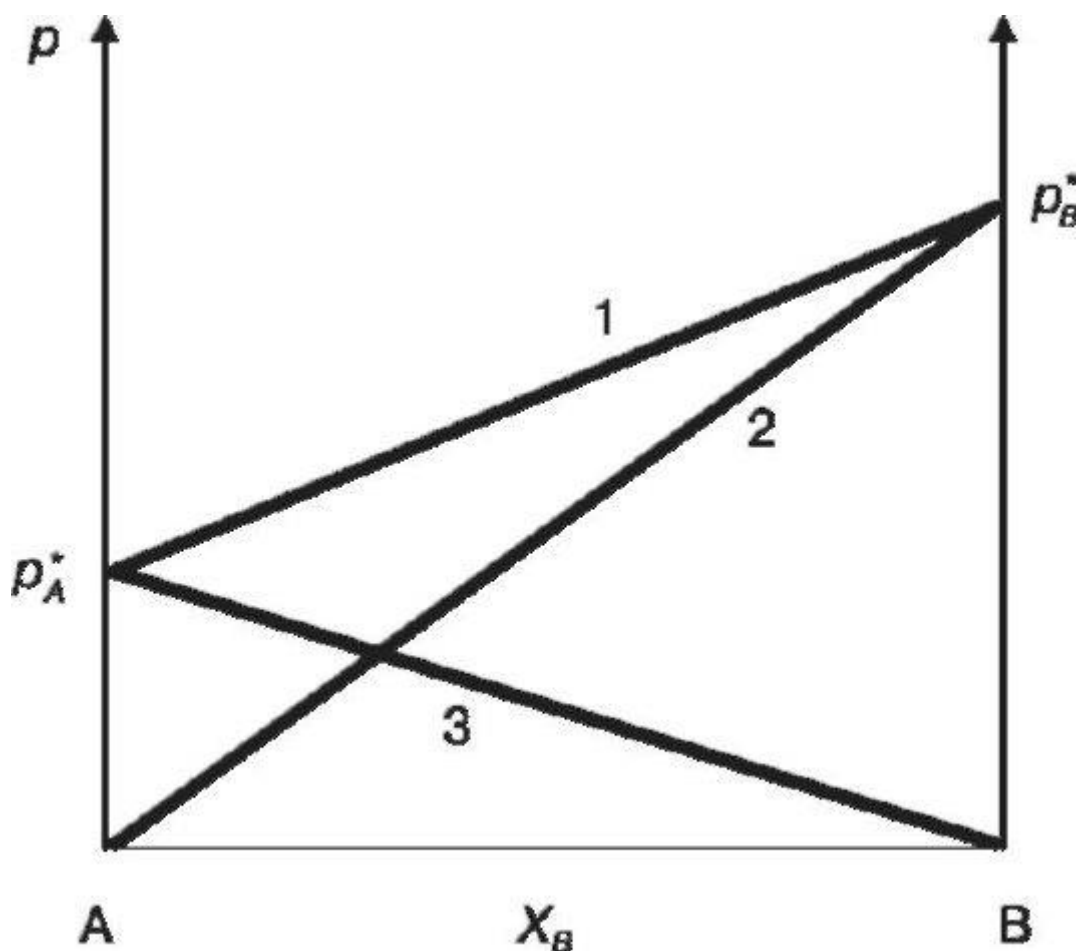


Рис.

3.1. Зависимость давления насыщенного пара (1) и парциального давления компонента В (2) и компонента А (3) над идеальным раствором от его состава

§3.5. Термодинамика идеальных растворов

Раствор находится в равновесии с насыщенным паром, поэтому химический потенциал какого-либо компонента в растворе равен химическому потенциалу этого же компонента в паре:

$$\mu_i, \text{раств} = \mu_i, \text{пар}$$

(3.18)

Химический потенциал компонента в паре выражается уравнением:

$$\mu = \mu_i^0 + RT \ln p, \quad (3.19)$$

где $P_i = P x_i$ - парциальное давление i -го компонента; p - общее давление смеси; x_i - мольная доля компонента; μ_i^0 - стандартный химический потенциал, представляющий собой химический потенциал i -го компонента при $P_i = 1$ атм., зависящий только от температуры.

Идеальный раствор подчиняется закону Рауля, и позволяет выразить химический потенциал компонента через его концентрацию в растворе:

$$\mu_{i,нар} = \mu_i^0 + RT \ln p_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i^* X_i = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad (3.20)$$

где $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i^*$.

Подставляя

(3.20) в (3.18), получаем уравнение:

$$\mu_{i,рост} = \mu_i^* + RT \ln X_i \quad (3.21)$$

которое

может служить определением идеального раствора. Оно же свидетельствует, что μ_i^* представляет собой химический потенциал i -го компонента при $X_i = 1$, т.е. в чистом виде.

Чтобы найти термодинамические соотношения идеального раствора, воспользуемся методикой, использованной ранее для идеальных газовых смесей. Изобарный потенциал раствора будем искать как сумму вкладов различных компонентов:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i \quad (3.22)$$

До

смешения:

$$G_{нач} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* \quad (3.23)$$

После

смешения:

$$G_{кон} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* + RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (3.24)$$

Разность

между (3.24) и (3.23) даст изобарный потенциал смешения ΔG :

$$\Delta G_{смеш} = G_{кон} - G_{нач} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) = nRT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (3.25)$$

где $n = n_1 +$

n_2 .

Уравнение (3.25) тождественно уравнению (3.11), описывающему смешение идеальных газов. Уравнение для энтропии смешения двух жидкостей с образованием идеального раствора так же окажется тождественным соответствующему уравнению идеальных газовых смесей (3.13). В этом легко убедиться, если воспользоваться уравнением:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{смеси}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{\text{смеси}} \quad (3.26)$$

из которого получим

$$\Delta S_{\text{смеси}} = -nR(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) \quad (3.27)$$

Точно так

же можно показать, что при смешении компонентов с образованием идеального раствора объем не изменяется и теплота не поглощается и не выделяется.

§3.6. Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри

Неидеальные растворы встречаются несравненно чаще, чем идеальные. В неидеальных растворах, вместо линейной зависимости парциального давления от концентрации, наблюдаются отрицательные и положительные отклонения от закона Рауля (рис.3.2).

Системой с отрицательным отклонением от закона Рауля называют систему, в которой давление насыщенного пара меньше, чем предписывается законом Рауля. Примером такой системы является ацетон-хлороформ (рис. 3.2.а).

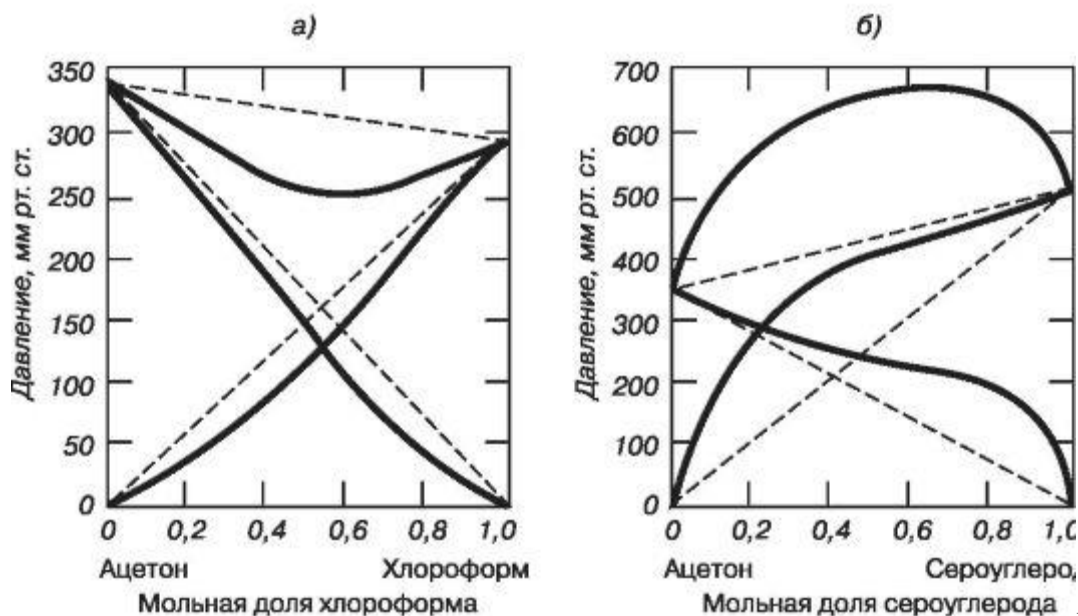


Рис.

3.2. Зависимости парциального давления насыщенного пара от состава раствора для системы ацетон-хлороформ (а) и системы ацетон-сероуглерод (б)

Системой с положительным отклонением от закона Рауля называют систему, в которой давление насыщенного пара больше, чем предписывается законом Рауля. Примером такой системы является ацетон-сероуглерод (рис. 3.2.б).

Растворы с положительным отклонением от закона Рауля образуются большей частью с поглощением теплоты и увеличением объема. Растворы с отрицательным отклонением обычно образуются с выделением теплоты и уменьшением объема.

Причины, по которым наблюдаются отклонения от закона Рауля, упрощенно сводятся к двум: изменение среднего размера частиц и изменение энергии связи между частицами при образовании раствора. Изменение среднего размера частиц компонентов раствора является следствием того, что многие жидкости представляют собой не совокупность отдельных молекул, а совокупность более крупных образований - ассоциатов, состоящих из разного числа молекул. При образовании раствора ассоциаты могут разрушаться или возникать. В первом случае летучесть жидкой фазы повышается и наблюдается положительное отклонение от закона Рауля; во втором - летучесть понижается и имеет место отрицательное отклонение. Например, образование слабой водородной связи между кислородом ацетона и водородом хлороформа приводит к отрицательным отклонениям (рис. 3.2.а).

Изменение сил взаимодействия между молекулами при образовании раствора является следствием различия в энергии связи между однородными (типа А-А)

и разнородными (типа В-В) молекулами. Если связь разнородных молекул оказывается более прочной, то образование раствора приведет к понижению летучести жидкой фазы, т.е. к отрицательному отклонению; в противном случае летучесть возрастает, и наблюдается положительное отклонение.

Хотя неидеальные растворы не подчиняются закону Рауля, при малых концентрациях давление насыщенного пара компонента пропорционально его мольной доле:

$$P_i = K_i X_i \quad (3.28)$$

Коэффициент пропорциональности K_i в этом случае не равен давлению пара над чистой жидкостью; он носит название *константы Генри*, а уравнение (3.28) носит название *закона Генри*:

Парциальное давление насыщенного пара i -го компонента над раствором прямо пропорционально содержанию этого компонента в растворе.

§3.7. Активность. Коэффициент активности

Понятие активности позволяет описывать неидеальные растворы уравнениями, сохраняющими форму уравнений, полученных для идеальных растворов.

Активность раствора и коэффициент активности определяют уравнениями:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (3.29)$$

$$a_i = f_i x_i \quad (3.30)$$

где μ_i - химический потенциал компонента i ; μ_i^* - химический потенциал компонента i в стандартном состоянии. За стандартное состояние принимают раствор, обладающий свойствами идеального раствора при активности равной единице. Химический потенциал в стандартном состоянии μ_i^* в отличие от стандартного химического потенциала μ_i^0 зависит не только от температуры, но и от давления.

Активность характеризует отличия вещества в данном состоянии от вещества в стандартном состоянии

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i \quad (3.31)$$

Она является величиной безразмерной; единицы концентрации, так же как и в случае газов, учитываются через стандартное состояние (см. §2.13).

Коэффициент активности f_i зависит от температуры, давления, концентрации и способа выражения концентрации в уравнении (3.30), поэтому для разных способов используются разные символы. Символ f_i используется при выражении концентрации в мольных долях; γ - для моляльных концентраций и y - для молярных. Несмотря на различие в численных значениях независимо от выбранного способа выражения концентрации, результаты термодинамических расчетов получаются одними и теми же, поскольку данные, относящиеся к стандартному состоянию, сокращаются.

Вопросы для самопроверки

1. Какие способы выражения концентрации вы знаете?
2. Для каких систем применим закон Рауля?
3. Какие растворы называют идеальными?
4. Для каких компонентов раствора применим закон Генри?
5. Какие отклонения от идеальных растворов вам известны?
6. Какие причины приводят к отрицательным отклонениям от закона Рауля?
7. Что называется потенциалом смешения?
8. Как изменяется объем при образовании идеального раствора?
9. С выделением или с поглощением теплоты, как правило, происходит образование растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля?
10. Какой тепловой эффект образования идеальной газовой смеси?
11. Влияет ли на результаты термодинамических расчетов выбор способа выражения концентрации в уравнении, связывающем концентрацию и активность?

ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

§4.1. Условие химического равновесия

Всякая химическая реакция протекает в двух направлениях: в прямом и обратном. Соотношение между этими направлениями зависит от глубины протекания реакции. Реакция, протекающая в смеси реагирующих друг с другом веществ, приводит к установлению состояния равновесия, в котором концентрации участников реакции больше уже не изменяются. Такое состояние называется *химическим равновесием*. При равновесии обе реакции протекают с такими скоростями, что концентрации реагирующих веществ остаются неизменными.

Состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом происходила реакция; оно зависит только от тех условий, в которых находятся участники реакции в самом состоянии равновесия. Предметом термодинамики является изучение именно этого состояния.

Химические реакции записываются в виде символических равенств, которые, если перенести все члены в одну сторону, имеют вид:

$$\sum \nu_i \cdot A_i = 0 \quad (4.1) \quad \text{где } A_i -$$

химические символы реагирующих веществ; ν - целые числа - стехиометрические коэффициенты. Им присваивают отрицательный знак для исходных веществ и положительный - для продуктов реакции.

Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0$ коэффициенты $\nu_{\text{H}_2} = -2$; $\nu_{\text{O}_2} = -1$; $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$.

Предположим, что температура и давление при протекании реакции не меняются. Для описания такого процесса используют изобарный потенциал. Изобарный потенциал реакционной смеси в любой момент протекания реакции описывается уравнением (2.27), т.е.

$$G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots = \sum n_i \mu_i \quad (4.2) \quad \text{где } n_i -$$

число моль вещества i при определенной глубине протекания реакции. Глубину протекания реакции оценивают степенью протекания ζ , которая учитывает изменение числа моль исходных веществ и продуктов реакции. Если система первоначально содержала n_{i0} моль вещества, то число моль вещества в любой

другой момент времени (n) можно выразить через степень протекания реакции ζ соотношением:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{RT}} \quad (4.12)$$

С учетом

(4.12) уравнение (4.11) приобретает вид:

$$\prod_i p_{i0}^{\nu_i} = K_p(T) \quad (4.13)$$

который

является математическим выражением *закона действующих масс*².

Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ закон действующих масс записывается следующим образом:

$$\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \right) = K_p(T) \quad (4.14)$$

Из

уравнения (4.14), казалось бы, следует, что $K_p(T)$ имеет размерность единиц давления, возведенных в некоторую степень. Однако следует помнить, что в (4.7) под знаком логарифма не давление, а отношение давления к давлению в стандартном состоянии (1 атм.). Поэтому константа равновесия является величиной безразмерной.

Константу равновесия иногда удобно выразить через мольные доли x_i . Тогда в (4.13) подставляют соотношение, связывающее парциальное давление и концентрацию:

$$p_i = p x_i \quad (4.15)$$

В

результате такой подстановки получим:

$$K_p(T) = \prod_i p_{i0}^{\nu_i} = p^{\sum_i \nu_i} \cdot \prod_i x_{i0}^{\nu_i} = p^{\sum_i \nu_i} K_c(T) \quad (4.16)$$

где x_{i0} -

равновесная концентрация i -го вещества.

² Свое название закон получил в те времена, когда полагали, что действие того или иного газа в реакции определяется его массой.

Константа равновесия для газовых реакций идеальных газов может быть выражена через молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции. В этом случае в (4.13) подставляется уравнение состояния идеального газа $p = cRT$, где $c = n/V$:

$$K_p(T) = (RT)^{\sum_i \nu_i} \prod_i c_{i, равн}^{\nu_i} = (RT)^{\sum_i \nu_i} K_c(T) \quad (4.17)$$

Если при реакции не происходит изменения числа моль, то $\sum \nu_i = 0$, и $K_c(T) = K_p(T)$.

Закон действующих масс остается справедливым и для реакций между растворенными веществами, если только раствор можно считать слабым. Справедливым остается закон и для реакций, в которых кроме газов участвуют также и какие-нибудь вещества, находящиеся в чистой (т.е. несмешанной с другими веществами) фазе, например чистые твердые вещества. При этом в левую часть уравнения закона действующих масс не будут входить количества чистых фаз, т.е. надо писать произведение концентраций газов (или растворенных веществ) так, как будто бы твердых тел вообще нет. Наличие последних сказывается только на зависимости константы равновесия от давления и температуры.

Если в реакции участвуют только газы и твердые тела, то благодаря тому, что давление газов сравнительно мало, можно считать химический потенциал твердых тел не зависящим от давления, и зависимость константы равновесия от давления останется такой же, как в (4.15). При этом сумма $\sum \nu_i$ в показателе должна означать сумму коэффициентов в уравнении реакции только при газообразных веществах.

Наконец, закон действующих масс применим к реакциям в слабых растворах, в которых участвует наряду с растворенными веществами также и растворитель. В величину константы равновесия такой реакции войдут лишь концентрации растворенных веществ, но не растворителя.

Подводя итог рассмотрения, сформулируем суть закона действующих масс:

Нельзя изменить равновесную концентрацию одного из компонентов реакции, не изменив концентрации других участников реакции.

Пример 4.1.

Определить зависимость концентрации водорода, растворяющегося в активированном угле в виде атомов Н, от давления газа H_2 над углем.

Решение.

Рассматривая процесс как химическую реакцию $\text{H}_2 = 2\text{H}$, запишем аналитическое выражение для константы равновесия:

$$\left(\frac{p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2}}\right) = \left(\frac{(p_{\text{H}}^*)^2 \cdot X_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}}\right) = K_p(T)$$

Откуда

$$X_{\text{H}} = \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2} \cdot K_p(T)}{(p_{\text{H}}^*)^2}} \approx \text{const} \cdot \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad \text{В}$$

последнем уравнении учтена слабая зависимость $K_p(T)$ от давления p_{H} .

§4.3. Равновесие простых газовых реакций

Рассмотрим реакцию изомеризации идеального газа А в идеальный газ В:



потенциал реакционной смеси такой реакции при любой степени ее протекания описывается уравнением (2.27), т.е.

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (4.19) \quad \text{где } n_A -$$

число моль вещества А и n_B - число моль вещества В.

Сделаем предположение, что до начала реакции система состояла из 1 моль вещества А. Тогда после начала реакции перераспределение веществ будет соответствовать соотношениям:

$$n_A = 1 - \zeta \quad (4.20)$$

$$n_B = \zeta \quad (4.21)$$

где ζ - степень протекания реакции (см. §4.1.). С учетом (4.20-4.21), уравнение (4.19) примет вид:

$$G = (1 - \zeta) \mu_A + \zeta \mu_B \quad (4.22)$$

Химические потенциалы компонентов реакционной смеси в соответствии с (4.7) описываются уравнениями:

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln p_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A p = \mu_A^0 + RT \ln x_A + RT \ln p = \\ &= \mu_A^0 + RT \ln(1-\zeta) + RT \ln p\end{aligned}\quad (4.23)$$

$$\begin{aligned}\mu_B &= \mu_B^0 + RT \ln p_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B p = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln p = \\ &= \mu_B^0 + RT \ln \zeta + RT \ln p\end{aligned}\quad (4.24)$$

После подстановки их в (4.22) получаем:

$$G = (1-\zeta)\mu_A^0 + \zeta\mu_B^0 + RT \ln p + RT[(1-\zeta)\ln(1-\zeta) + \zeta \ln \zeta] \quad (4.25)$$

Зависимость (4.25) G от ζ приведена на рис. 4.1. Минимум на этой кривой обусловлен изобарным потенциалом смешения $(1-\zeta)$ моль вещества A и ζ моль вещества B . Его аналитическое выражение составляет последнее слагаемое. Первые три слагаемых в (4.25) дают линейную зависимость. На рис. 4.1 она изображена пунктиром.

Реакционная смесь, благодаря потенциалу смешения, достигает более низкого значения изобарного потенциала, чем значение потенциала любого из компонентов смеси в чистом виде. Поэтому ни одна газовая реакция не проходит полностью. Другое дело, что если изо- I барные потенциалы продуктов реакции и исходных веществ сильно различаются, то обнаружить в равновесной смеси следы исходных веществ может оказаться весьма затруднительно.

Критерием равновесия реакции при постоянной температуре и давлении является минимум изобарного

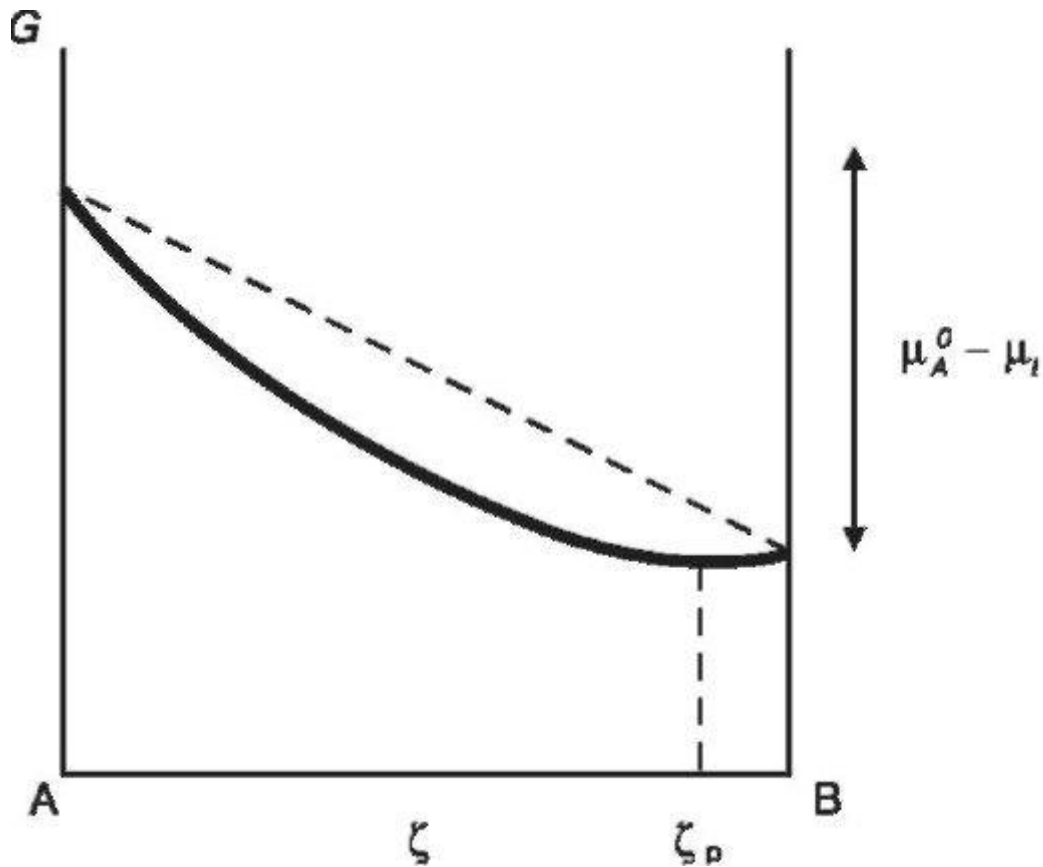


Рис.

4.1. Зависимость изобарного потенциала G от степени протекания химической реакции ζ

потенциала, а критерием минимума является равенство нулю производной G по степени протекания реакции:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p} = 0 \quad (4.26)$$

откуда следует:

$$\mu_A^0 + RT \ln x_{A, \text{равн}} = \mu_B^0 + RT \ln x_{B, \text{равн}} \quad (4.27)$$

Равновесию соответствует равенство химических потенциалов исходного вещества и продукта реакции.

Уравнение (4.27) можно представить в виде:

$$\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_{\text{равн}} = e^{\frac{(\mu_A^0 - \mu_B^0)}{RT}} = K \quad (4.28)$$

Правая

часть (4.28) при постоянной температуре является величиной постоянной, а это значит, что при постоянной температуре отношение равновесных концентраций

продуктов реакции и исходных веществ также является величиной постоянной, как и предсказывается законом действующих масс.

§4.4. Равновесие реакций в растворах

Химический потенциал компонента в неидеальном растворе, согласно (3.29), описывается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (4.29)$$

где a_i — активность компонента i ; μ_i^* — химический потенциал компонента i в стандартном состоянии.

Используя его и (4.6), можно показать, что константа равновесия реакции, протекающей в растворе, описывается уравнением:

$$K = \prod_i (a_i)_{равн}^{v_i} \quad (4.30)$$

Для компонентов реакции в идеальном растворе коэффициенты активности равны единице (§3.8), поэтому если концентрации выражены в мольных долях, то

$$K_c = \prod_i (X_i)_{равн}^{v_i} \quad (4.31)$$

Строго говоря, на константу равновесия реакции, протекающей в растворе, ощутимое влияние может оказывать растворитель, даже если он непосредственно не принимает участия в реакции. Растворитель может, хотя, как правило, несущественно, по-разному влиять на коэффициенты активности реагирующих веществ и продуктов реакции.

Константы равновесия реакций в жидких растворах могут быть выражены через молярные концентрации. Однако даже для идеальных растворов такие константы будут зависеть от концентрации, поскольку мольные доли и молярные концентрации не пропорциональны друг другу. Пропорциональность достигается только в разбавленных растворах.

§4.5. Уравнение изотермы химической реакции

Химический потенциал идеального газа не зависит от присутствия других газов, благодаря чему выражение для изменения изобарного потенциала при реакции идеальных газов можно получить подстановкой (3.7) в (4.5):

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \nu_1 \mu_1^0 + \nu_2 \mu_2^0 + \dots + RT \ln p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}\end{aligned}\quad (4.32)$$

где символом ΔG^0 обозначена величина, называемая *изменением стандартного изобарного потенциала*. Она показывает, как бы изменился изобарный потенциал реакционной смеси *при полном превращении* исходных веществ в продукты реакции. Причем в предположении, что парциальное давление каждого из участников реакции было равным 1 атм., а их количество соответствовало их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Изменение стандартного изобарного потенциала характеризует способность веществ вступить в химическое взаимодействие. Знак ΔG^0 указывает на направление самопроизвольного процесса.

В равновесии $\Delta G = 0$ и (4.32) принимает вид:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} = -RT \ln K_p \quad (4.33)$$

где

$$K_p = \left[\prod_i p_i^{\nu_i} \right]_{\text{равновесное}} \quad (4.34)$$

Подставляя (4.33), (4.34) в (4.32) получаем уравнение:

$$\Delta G = RT(\ln \prod_i p_i^{\nu_i} - \ln K_p) \quad (4.35)$$

полученное Я. Вант Гоффом (1886), которое было названо *уравнением изотермы*.

Аналогичное уравнение можно получить для реакций, протекающих при постоянной температуре и постоянном объеме:

$$\Delta A = RT(\ln \prod_i X_i^{v_i} - \ln K_c) \quad (4.36)$$

где

$$K_c = \left[\prod_i X_i^{v_i} \right]_{\text{равновесное}}, \quad (4.37)$$

ΔA -

изменение изохорного потенциала.

Уравнения изотермы (4.35-4.37) позволяют определить направление и предел протекания химической реакции, вычислить изменение термодинамического потенциала на любой стадии реакции. Достаточно подставить в эти уравнения текущее значение давлений (или концентраций). Самопроизвольное протекание прямой химической реакции требует отрицательного изменения соответствующего термодинамического потенциала ΔG или ΔA (см. §2.6). Более отрицательному значению ΔG или ΔA соответствует большая глубина протекания реакции. При расчетах следует различать давления (концентрации), фигурирующие в уравнениях (4.33-4.37). В выражения констант равновесия входят равновесные давления (концентрации), а в уравнения изотермы - текущие.

§4.6. Стандартный потенциал образования

Чтобы получить изменения изобарного потенциала для многих реакций, достаточно складывать и вычитать уравнения реакций с известным значением ΔG^0 . Однако предпочтительнее многочисленные данные о химическом равновесии представить в виде таблицы *изобарных потенциалов образования* ΔG^0_f (см. табл. 4.1), определяя их по аналогии с энтальпией образования.

Изобарным потенциалом образования химического вещества называется изменение изобарного потенциала для реакции, в которой вещество в его стандартном состоянии образуется из элементов, взятых в их стандартных состояниях.

Изменение изобарного потенциала реакции (4.1), исходя из потенциалов образования, может быть вычислено по формуле:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \quad (4.38)$$

Для реакции, записанной в более привычном виде:



изобарного потенциала можно представить в виде разности сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}} \quad (4.40)$$

После вычисления изобарного потенциала реакции ΔG^0 , воспользовавшись уравнением (4.33), легко найти константу равновесия.

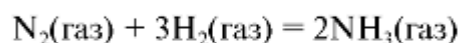
В завершение обратим внимание на то, что в настоящем параграфе нигде не учитывалось влияние температуры. Рассмотренными методами можно получить значения термодинамических величин только при базисной температуре (для которой имеются сведения о потенциалах образования). Влиянию температуры на химическое равновесие будут посвящены следующие разделы.

Таблица 4.1. Стандартные изобарные потенциалы образования при 298 К ΔG^0_p кДж/моль

Элементы и неорганические соединения			
H ₂ O(ж)	-236.97	CO(газ)	-137.14
H ₂ O(газ)	-228.38	CO ₂ (газ)	-394.01
H ₂ (газ)	0.00	KCl(тв)	-407.93
Органические соединения			
Метан CH ₄ (газ)	-50.75	CH ₃ COOH(ж)	-392.08
Этанол CH ₃ CH ₂ OH(ж)	-174.60	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ (ж)	-332.74
Ионы в водном растворе			
H ⁺	0.00	Cl ⁻	131.04
OH ⁻	-157.15	NH ₄ ⁺	-79.42
Атомы в газовой фазе			
H	203.04	I	70.08
Cl	105.30	N	340.55

Пример 4.2.

Рассчитать изобарный потенциал ΔG^0 для реакции:



при 673 К, используя K_c' , если $K_p = 1.64 \times 10^{-4}$. Объяснить, почему при расчете ΔG^0 из K_c' и K_p получаются разные результаты.

Решение.

Согласно (4.17)

$$K_c' = K_p (RT)^{-\sum_i \nu_i} = (1.64 \cdot 10^{-4}) \cdot \left[\left(0.08205 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) \cdot (673 \text{К}) \right]^2 = 0.500$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c' = -8.314 \cdot 673 \ln 0.500 = 3.87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

Величина ΔG^0 представляет собой изменение изобарного потенциала, когда 1 моль N₂ в идеальном газовом состоянии при концентрации 1 моль/л и 3 моль H₂ в идеальном газовом состоянии при концентрации

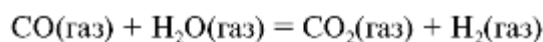
1 моль/л превращаются в 2 моль NH₃ в идеальном газовом состоянии при концентрации 1 моль/л.

Величина ΔG^0 , если ее рассчитать из K_p , будет представлять изменение изобарного потенциала, когда 1 моль N₂ в идеальном газовом состоянии при парциальном давлении в 1 атм. и 3 моль H₂ в идеальном газовом состоянии при парциальном давлении в 1 атм. превращаются в

2 моль NH₃ в идеальном газовом состоянии при парциальном давлении в 1 атм.

Пример 4.3.

Рассчитать изменение стандартного потенциала ΔG^0 и константу равновесия K_p при 298 К реакции:



Решение.

Чтобы вычислить изменение изобарного стандартного потенциала ΔG^0 , воспользуемся табл. 4.1 и выражением (4.40):

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{вех}} = \\ &= (-394.01 + 0) - (-137.14 - 228.38) = -28.49 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Полученный результат подставим в (4.33):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -(8.23)(298) \ln K_p$$

и найдем значение константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.02 \cdot 10^4$$

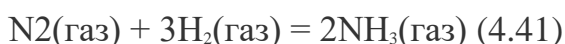
§4.7. Влияние внешних условий на равновесие

Истинному равновесию всегда отвечает равенство скоростей прямого и обратного процесса и поэтому смещение равновесия под действием внешних условий может происходить только в случае неодинакового влияния этих условий на прямой и обратный процесс.

Общий принцип, отражающий влияние внешних факторов на положение равновесия, выражается *принципом Ле Шателье*:

Внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Чтобы пояснить сказанное, обратимся к примеру - экзотермической реакции образования аммиака:



В прямом направлении она идет с выделением тепла, а в обратном - с его поглощением. Если повысить температуру в системе, подводя к ней тепло, она сама не сможет непосредственно устранить это воздействие, но зато она может сместить равновесие таким образом, чтобы часть подведенного тепла ушла на процессы отличные от нагрева. В рассматриваемом примере - на усиление эндотермического процесса, т.е. на повышение скорости реакции диссоциации

аммиака. Таким образом, повышение температуры благоприятствует накоплению тех веществ, которые образуются в реакции с поглощением теплоты. Чем большим тепловым эффектом обладает данный процесс, тем сильнее смещается равновесие с повышением температуры.

Прежде чем рассматривать влияние давления на равновесие, вспомним, что один моль различных газов при одинаковых температурах и одинаковом давлении занимает примерно один и тот же объем. В реакции (4.41) из одного моля азота и трех моль водорода получается два моля аммиака, т.е. прямая реакция идет с уменьшением объема, и соответственно обратная - с увеличением объема.

Повышение давления при постоянной температуре и постоянном количестве вещества в газовой реакции возможно только за счет сжатия системы.

Компенсировать результат сжатия можно накоплением веществ, занимающих в данных условиях меньший объем. В реакции (4.41) - путем усиления прямой реакции, идущей с уменьшением количества вещества. Обобщая результат, приходим к выводу: повышение давления способствует образованию веществ, занимающих меньший объем.

Чувствительность положения равновесия к изменению давления тем выше, чем большим изменением объема сопровождается данный процесс. В процессах, в которых объем изменяется незначительно, зависимость от давления незначительна. Значительными изменениями объема могут сопровождаться только реакции с участием газов, идущие со значительным изменением количества молей вещества. В процессах же, идущих в конденсированных средах, существенных изменений объема происходить не может, поэтому в этих случаях изменением давления не удастся достичь значительных изменений в положении равновесия.

§4.8. Уравнение изобары и изохоры

Влияние температуры на химическое равновесие описывается уравнением изобары (изохоры). Чтобы получить его, воспользуемся уравнением изотермы:

$$\Delta G = RT(\ln \prod_i p_i^{y_i} - \ln K_p) \quad (4.42)$$

Продифференцируем его по температуре, полагая, что парциальные давления p_i заданы и не зависят от температуры:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = R \ln \prod_i p_i^{y_i} - R \ln K_p + \left(-RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p\right) \quad (4.43)$$

Подставим результат дифференцирования и (4.42) в уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \cdot T \quad (4.44)$$

и получим для изобарных условий:

$$RT(\ln \prod_i p_i^{y_i} - \ln K_p) = \Delta H + T(R \ln \prod_i p_i^{y_i} - R \ln K_p + (-RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p)) \quad (4.45)$$

уравнение изобары химической реакции:

$$0 = \Delta H - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p \quad (4.46)$$

которое принято записывать в виде:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.47)$$

Аналогичным путем можно получить уравнение *изохоры*, связывающее константу равновесия с температурой при изохорных условиях:

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (4.48)$$

Чтобы

убедиться в согласии полученных уравнений с принципом Ле Шателье, проанализируем уравнение изобары для экзотермической реакции типа (4.41). Для такой реакции $\Delta H < 0$, поэтому правая часть уравнения (4.47) оказывается отрицательной, что свидетельствует об уменьшении константы равновесия экзотермической реакции с повышением температуры (рис. 4.2) и соответственно - о смещении равновесия в сторону веществ, образующихся с поглощением теплоты, как и предсказывается принципом Ле Шателье.

Аналогичным образом можно проанализировать эндотермические ($\Delta H > 0$) и изотермические ($\Delta H = 0$) реакции. Результаты анализа представлены на рис. 4.2.

Уравнения изобары и изохоры можно проинтегрировать, если известна температурная зависимость теплового эффекта ΔH от температуры. В

небольшом температурном интервале будет справедливым предположить, что тепловой эффект не зависит от температуры. Тогда:

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (4.49)$$

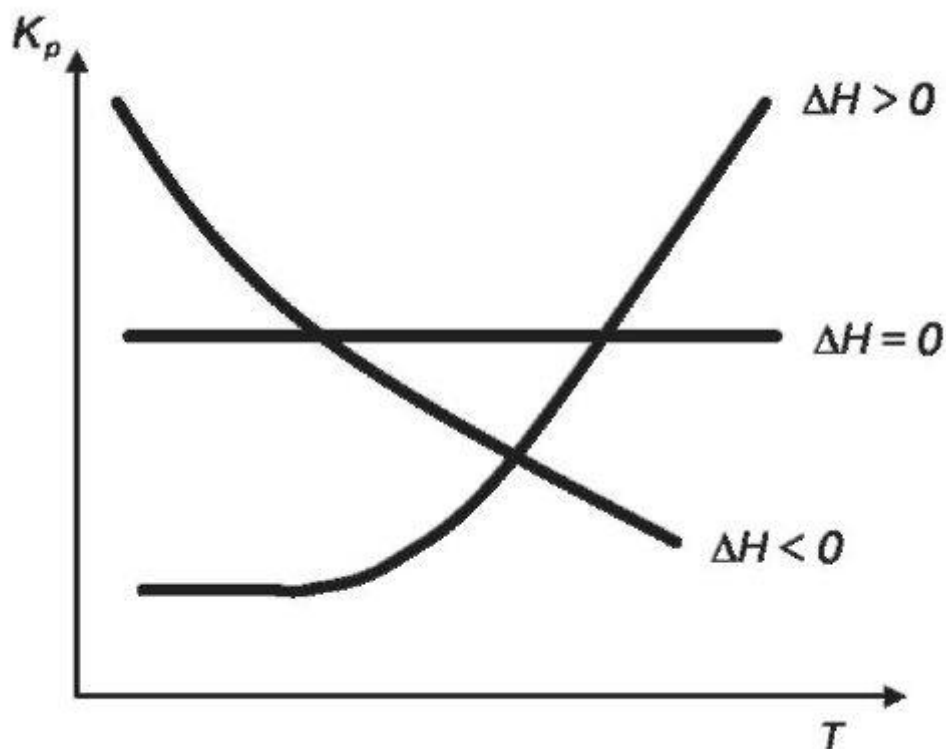


Рис.

4.2. Зависимость константы равновесия от температуры

Согласно уравнению (4.49), график зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ имеет вид прямой линии с тангенсом угла наклона: $(-\Delta H/R)$. На рис. 4.3. представлена такая зависимость для реакции $N_2(\text{газ}) + O_2(\text{газ}) = 2NO(\text{газ})$. Если же в указанных координатах прямая линия не получается, значение ΔH при любой температуре можно найти из наклона кривой в точке, соответствующей этой температуре.

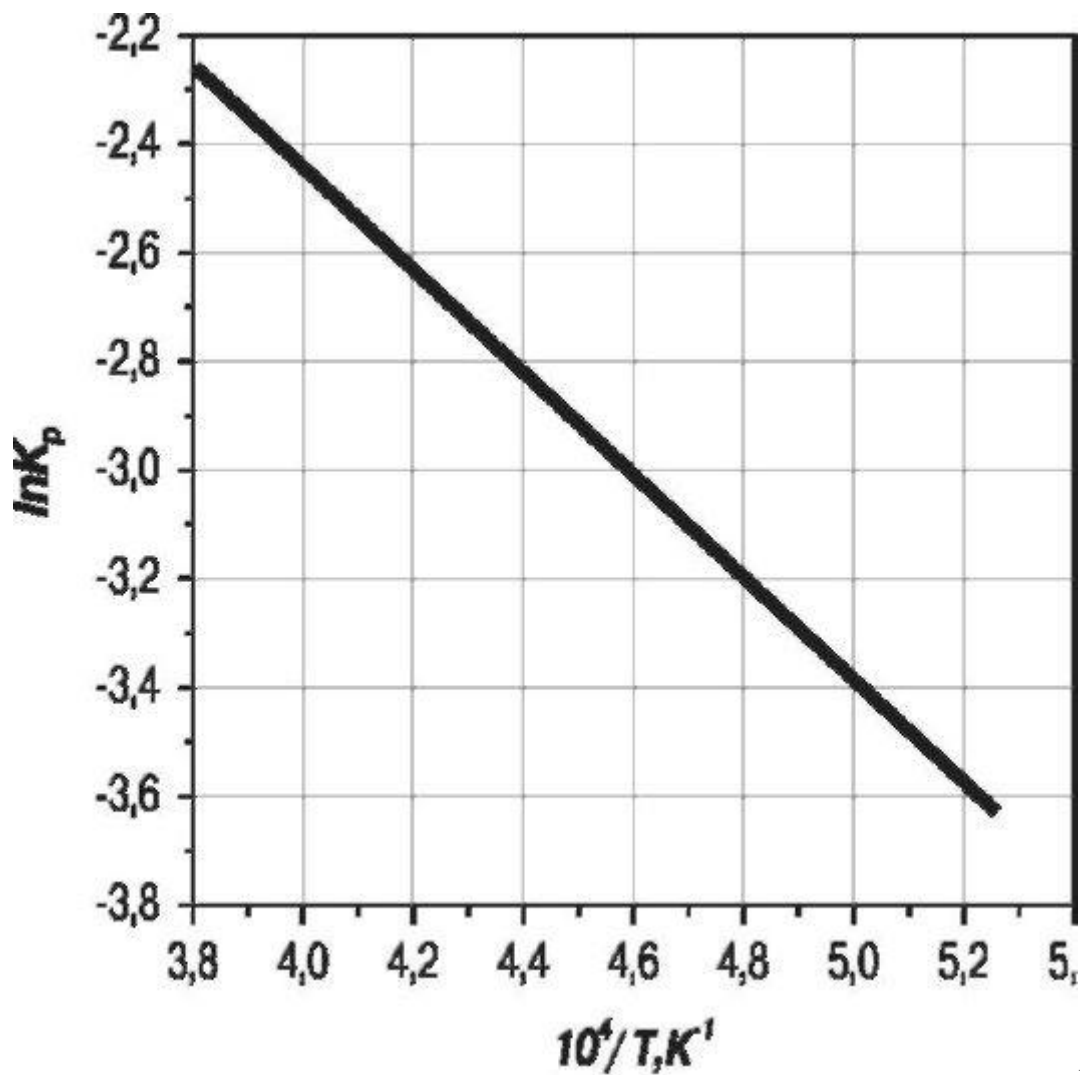


Рис.

4.3. Температурная зависимость константы равновесия для реакции: $N_2(\text{газ}) + O_2(\text{газ}) = 2NO(\text{газ})$

Постоянная интегрирования C определяется, если известна константа равновесия K_1 при какой-то температуре T_1 . В этом случае для константы равновесия при температуре T из (4.49) следует:

$$\ln \left(\frac{K_p(T)}{K_1} \right) = \frac{\Delta H(T - T_1)}{RTT_1} \quad (4.50)$$

§4.9. Расчет

теоретического выхода продукта реакции

Выход продукта реакции оценивается степенью превращения χ , которая представляет собой отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к исходному количеству вещества:

$$\chi = \frac{n_p}{n_0} \quad (4.51)$$

где n_p - количество моль исходного вещества на момент установления равновесия; n_0 - исходное количество вещества.

Чтобы рассчитать степень превращения, необходимо иметь данные о константе равновесия реакции, об условиях ее протекания и о содержании исходных веществ в реакционной смеси. Рассмотрим превращение 1 моль вещества A и 5 моль вещества B в газовой реакции, протекающей в изобарных условиях:



Константа равновесия реакции в изобарных условиях связана и изобарным потенциалом реакции ΔG^0 уравнением (4.33), т.е.:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (4.53)$$

В котором ΔG^0 можно вычислить как разность сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (§4.6):

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}} \quad (4.54)$$

Значения стандартных потенциалов образования ΔG^0 , заимствуются из соответствующих таблиц (например, табл. 4.1).

Если сведения о потенциалах образования отсутствуют, расчеты ΔG^0 можно выполнить на основе уравнения Гиббса-Гельмгольца (§2.11).

Для дальнейших вычислений выбирают неизвестную - x . Удобно в качестве x выбрать количество моль исходного вещества, вступившее в реакцию к моменту равновесия. Желательно, чтобы это было вещество со стехиометрическим коэффициентом равным единице. Выберем за x количество моль вещества A .

В исходной смеси содержалось 1 моль вещества A , x моль вступило в реакцию, следовательно, на момент равновесия в реакционной смеси осталось $(1 - x)$ моль вещества A .

Вещества В, согласно уравнению (4.52), расходуется в реакции в четыре раза больше. Его к моменту равновесия прореагирует $4x$ моль, а останется $(5 - 4x)$ моль.

Стехиометрические коэффициенты веществ А и С одинаковы, поэтому количество вещества С в равновесной реакционной смеси будет столько же, сколько вещества А вступило в химическую реакцию, т.е. x .

Результаты дальнейших расчетов удобно представлять в виде таблицы типа табл. 4.2.

Чтобы проконтролировать правильность вычислений, после заполнения первых четырех колонок таблицы сравнивают результаты расчетов количества вещества в равновесной реакционной смеси, с заданным количеством вещества.

Полагаем, что $x = 1$ (реакция прошла до конца), и находим из таблицы, что в равновесной смеси присутствует $(6 - 4x) = (6 - 4) = 2$ моль вещества.

В исходной смеси был избыток в 1 моль (вещество В), он останется после реакции в равновесной реакционной смеси. Остальное вещество при $x = 1$ в результате реакции превратится в 1 моль продукта С. Реак-

Таблица 4.2. Исходный и равновесный состав смеси в реакции $A(\text{газ}) + 4B(\text{газ}) = C(\text{газ})$ при $p = \text{const}$

Вещество	Исходный состав	Прореагировало к моменту равновесия	Равновесный состав	P_i
A	1	x	$1 - x$	$\frac{1-x}{6-4x} p$
B	5	$4x$	$5 - 4x$	$\frac{5-4x}{6-4x} p$
C	0	x	x	$\frac{x}{6-4x} p$
Σ	6		$6 - 4x$	

ционная равновесная смесь должна содержать $(1 + 1) = 2$ моль вещества, что согласуется с нашими расчетами.

Чтобы заполнить последнюю колонку таблицы, вычисляют, мольные доли компонентов в реакционной смеси $x_i = n_i/X_n$, и парциальные давления компонентов $p_i = px_i$. На их основании составляют уравнение для константы равновесия, памятуя о том, что в нее входят парциальные давления *только газообразных участников реакции*:

$$K_p = \frac{P_c}{P_A \cdot P_B^4} = \frac{xp(6-4x)(6-4x)^4}{(6-4x)(1-x)p(5-4x)^4 p^4} \quad (4.55)$$

Уравнение (4.55) содержит одну неизвестную и решается традиционными способами. Результат решения используют для нахождения степени превращения:

$$\chi = \frac{n_p}{n_0} = \frac{x}{1} \quad (4.56)$$

Пример 4.4.

Рассчитать выход реакции $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$ при $K_p = 1 \times 10^{16}$, если в исходной смеси содержалось по 1 моль водорода и хлора. *Решение.*

Составляют таблицу типа 4.2. Обозначают через x число молей хлороводорода, образовавшегося к моменту равновесия.

Исходный и равновесный состав смеси в реакции $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$ при $K_p = 1 \times 10^{16}$ и $p = \text{const}$

Вещество	Исходный состав	Прореагировало к моменту равновесия	Равновесный состав	P_i
H_2	1	$(1/2)x$	$1 - (1/2)x$	$\frac{1-0.5x}{2}p$
Cl_2	1	$(1/2)x$	$1 - (1/2)x$	$\frac{1-0.5x}{2}p$
HCl	0	x	x	$\frac{x}{2}p$
Σ	2		2	

Тогда в соответствии с коэффициентами уравнения реакции равновесная смесь будет содержать по $0.5x$ моль водорода и хлора и x моль хлороводорода:

$$\Sigma n_i = 0.5x + 0.5x + x = 2x$$

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{Cl}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5}} = \frac{x}{1-x/2} = 1 \cdot 10^{16}$$

Так как

значение K_p велико, то исходные вещества прореагируют практически полностью, т.е. степень превращения $\chi = 1$.

Рассмотренная методика является приемлемой и для реакций между растворенными веществами, если только раствор можно считать сравнительно слабым. Такие реакции не связаны с существенным изменением объема, поэтому можно считать, что их изобарный и изохорный потенциалы в ходе

реакции изменяются на одну и ту же величину и, следовательно, для концентрационной константы равновесия K_c справедливо уравнение:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (4.57)$$

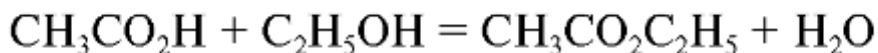
Иногда

удобно концентрационные константы равновесия реакций в жидких растворах выразить через молярные концентрации. Однако даже для идеальных растворов такие константы будут зависеть от концентрации, поскольку молярные доли и молярные концентрации пропорциональны друг другу только в сильно разбавленных растворах.

Наконец, методика может быть применена к реакциям в слабых растворах, в которых участвует наряду с растворенными веществами также и растворитель. В величину константы равновесия такой реакции войдут лишь концентрации растворенных веществ, но не растворителя, поскольку его концентрация позволяет рассматривать его с высокой степенью достоверности как чистое вещество.

Пример 4.5.

Рассчитать выход реакции



если к 1

моль уксусной кислоты при 298 К добавили 0.5 моль этанола. *Решение.*

Для определения константы равновесия воспользуемся изобарными потенциалами образования участников реакции (табл. 4.1). Изобарный потенциал реакции найдем как разность сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= (\Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}}^0 + \Delta G_{f, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0) - (\Delta G_{f, \text{CH}_3\text{COOH}}^0 + \Delta G_{f, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0) = \\ &= [(-236.70) + (-332.74)] - [(-174.60) + (-392.08)] = -2.76 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

Константа

равновесия реакции в изобарных условиях связана и изобарным потенциалом реакции ΔG^0 уравнением (4.57), т.е. $\Delta G^0 = -RT \ln K$. Откуда:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}} = e^{-\left[\frac{-2760}{8.31 \cdot 298}\right]} = 3.05$$

Составляют таблицу типа 4.2, обозначая через x число моль уксусной кислоты, прореагировавших к моменту равновесия.

На основании таблицы составляют уравнение для константы равновесия:

$$K = \frac{X_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}}{X_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{x^2}{(1-x)(0.5-x)} = 3.05$$

Это квадратное уравнение имеет два решения ($x_1 = 0.41$ моль; $x_2 = 1.84$ моль), но в подобных случаях одно из них несовместимо с условиями задачи. В данном примере число моль образовавшегося эфи-

Исходный и равновесный состав смеси в реакции $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ при $p = \text{const}$

Вещество	Исходный состав	Прореагировало к моменту равновесия	Равновесный состав	X_i
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1	x	$1 - x$	$\frac{1-x}{1.5}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.5	x	$0.5 - x$	$\frac{0.5-x}{1.5}$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	0	x	x	$\frac{x}{1.5}$
H_2O	0	x	x	$\frac{x}{1.5}$
Σ	1.5		1.5	

ра не может быть больше исходного числа моль этанола, и, следовательно, значение 1.84 невозможно. Остается предположить, что образуется 0.41 моль эфира и 0.41 моль воды, а $0.5 - 0.41 = 0.09$ моль этанола и $1 - 0.41 = 0.59$ моль уксусной кислоты останутся непрореагировавшими. В действительности экспериментально установлено, что образуется 0.414 моль эфира, что свидетельствует о корректности проделанных расчетов.

В рассмотренном примере число моль реагирующих веществ равно числу моль продуктов реакции, и поэтому расчет упрощается. В реакциях, где сумма

стехиометрических коэффициентов отлична от нуля, общее число моль сокращаться не будет.

Вопросы для самопроверки

1. Сформулируйте условие химического равновесия.
2. Что называется константой равновесия? От чего она зависит?
3. Приведите уравнение изотермы.
4. Что называется потенциалом образования вещества?
5. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
6. Как рассчитать выход химической реакции, протекающей в растворе?

ГЛАВА 5. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§5.1. Условия равновесия фаз

Равновесное состояние однородного тела полностью определяется заданием двух каких-либо термодинамических величин. Например, состояние идеального газа полностью определяется заданием объема V и давления p . Однако нет никаких оснований утверждать, что при всякой паре V и p тепловому равновесию будет соответствовать именно однородное состояние тела. Может оказаться, что при данных объеме и давлении в тепловом равновесии тело не будет однородным, а распадется на две или большее число соприкасающихся однородных частей, находящихся в различных состояниях. Такие состояния вещества называются различными *фазами* вещества.

Фазой называется часть системы, при отсутствии внешних полей одинаковая во всех точках по химическому составу, физическим свойствам и отделенная от других однородных частей системы поверхностью раздела.

Газы полностью смешиваются друг с другом, поэтому в системе может быть только одна газовая фаза, но много твердых и жидких фаз. Сочетание

различных фаз может быть весьма разнообразным; их систематизацией и предсказанием занимается термодинамика.

Систему, состоящую из одной фазы, называют *гомогенной*, а систему из нескольких фаз - *гетерогенной*. Равновесие, которое устанавливается в гетерогенной системе, называют *фазовым*, а критерии равновесия выражают тремя условиями: тепловым, механическим и химическим. 1. Тепловое условие равновесия предполагает, что между двумя фазами α и β , находящимися в равновесии, должны быть одинаковые температуры:

$$T_\alpha = T_\beta \quad (5.1)$$

2. Механическое условие равновесия утверждает, что между фазами происходит обмен объемами до тех пор, пока в них не установятся одинаковые давления:

$$P_\alpha = P_\beta \quad (5.2)$$

3. Химическое условие равновесия говорит о том, что между фазами происходит обмен веществом до тех пор, пока не будет достигнуто равенство химических потенциалов.

$$\mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i} \quad (5.3)$$

Справедливость первого условия не вызывает сомнений. Для фаз, как для любых тел, находящихся в равновесии, температуры должны быть равны (нулевое начало термодинамики).

Второе условие должно выполняться, поскольку на поверхности соприкосновения фаз силы, с которыми обе фазы действуют друг на друга, должны быть равны и противоположны.

Чтобы доказать справедливость химического условия равновесия, вспомним, что если температура и давление всей системы поддерживаются постоянными, то в равновесии

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = 0 \quad (5.4)$$

Дифференциал изобарного потенциала, согласно (2.61) описывается уравнением:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (5.5)$$

а при постоянных температуре и давлении уравнением:

$$dG = \mu dn \quad (5.6)$$

Поэтому при переносе бесконечно малого i -го вещества dn_i из α фазы в β фазу из уравнения (5.4), с учетом (5.6) следует соотношение:

$$-\mu_{\alpha} dn_i + \mu_{\beta} dn_i = 0 \quad (5.7)$$

свидетельствующее о том, что в равновесии химический потенциал компонента во всех фазах одинаков:

$$\mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i} \quad (5.8)$$

В уравнении (5.7) dn_i имеет отрицательный знак для α фазы, т.к. из нее вещество уходит, и знак плюс для β фазы, т.к. в нее вещество приходит.

Если фазы α и β не находятся в равновесии и происходит самопроизвольное перетекание i -го вещества, то для изобарно-изотермических условий:

$$dG = dG_{\alpha} + dG_{\beta} < 0 \quad (5.9)$$

$$-\mu_{\alpha} dn_i + \mu_{\beta} dn_i < 0 \quad (5.10)$$

Откуда:

$$\mu_{\alpha} > \mu_{\beta} \quad (5.11)$$

Таким образом, вещество самопроизвольно переходит из фазы, где оно имеет более высокий химический потенциал, в фазу, где его химический потенциал ниже. В этом отношении химический потенциал подобен другим потенциалам - электрическому, гравитационному и т.д.; в последних случаях самопроизвольный переход также всегда происходит в направлении более низкого потенциала. Санки самопроизвольно катятся только вниз.

§5.2. Правило фаз Гиббса

Состояние фиксированного количества чистого газа полностью описывается заданием двух переменных, таких как V и p , либо V и T , либо p и T , потому что третью переменную можно рассчитать из уравнения состояния. Если система будет содержать несколько различных веществ, то для ее описания потребуются дополнительно сведения о концентрации веществ, а если система содержит несколько фаз, то число необходимых независимых переменных умножится на число фаз.

Наименьшее число независимых переменных, которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы, называется числом степеней свободы или вариантноностью системы (C).

Между вариантностью системы, числом фаз и числом компонентов существует простое соотношение, впервые полученное Гиббсом (1876), в котором под числом компонентов подразумевается наименьшее число составляющих, с помощью которых можно описать состав каждой фазы системы в отдельности.

Индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее самостоятельно, называют составляющими системы. Например, раствор NaCl содержит NaCl, H₂O, Na⁺, Cl⁻, H⁺, OH⁻, но только два из них являются составляющими NaCl, H₂O. Число составляющих равно числу компонентов, если в системе не происходит химических реакций. В противном случае число компонентов (*K*) меньше, чем число составляющих (*s*), потому что концентрации различных веществ в равновесии могут быть связаны определенными соотношениями, что устраняет необходимость использовать для описания системы все *s* концентраций. Для каждой отдельной химической реакции число независимых концентраций при равновесии уменьшается на единицу. Например, если водород и кислород находятся в равновесии с водой



то имеется три составляющих системы (H₂, O₂, H₂O), но только две из них являются независимыми, потому что концентрация третьего компонента может быть найдена из константы равновесия:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.13)$$

Если же дополнительно указано, что и водород и кислород, имеющиеся в системе, образуются только из воды, то появляется дополнительное уравнение:

$$P_{\text{H}_2} = 2P_{\text{O}_2} \quad (5.14)$$

и число независимых концентраций уменьшается еще на единицу. Компоненты системы можно выбрать несколькими эквивалентными способами, но число компонентов является однозначной характеристикой системы.

Для описания состава системы из *K* компонентов потребуется задать (*K* - 1) концентрацию, поскольку концентрацию одного из компонентов можно будет получить из соотношения:

$$\sum_i X_i = 1 \quad (5.15)$$

Чтобы описать систему из Φ фаз потребуется уже $\Phi (K - 1)$ концентраций. Заметим здесь, что под числом фаз Φ подразумевают число различных типов фаз. Например, вода, в которой плавают множество кусочков льда, является двухфазной системой.

Кроме концентраций, потребуются сведения еще о двух переменных - о температуре и давлении. Поэтому общее число независимых переменных равно $\Phi (K - 1) + 2$. Учитывать температуру и давление для каждой фазы в отдельности не нужно, т.к. все фазы находятся в равновесии и имеют одинаковые температуру и давление. Если один из этих параметров - температура или давление - поддерживается постоянным, то число независимых переменных будет $\Phi (K - 1) + 1$. Если же система подвергается воздействию сил какого-либо поля, например электрического, то число независимых переменных будет $\Phi (K - 1) + 3$.

Кроме равенства температур и давлений в фазах должно выполняться равенство химических потенциалов. Для того чтобы различать химические потенциалы, относящиеся к различным фазам и компонентам, будем писать у них два индекса, из которых верхний римскими цифрами будет означать фазу, а нижний арабскими цифрами - компонент. Тогда условие равновесия фаз можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^\Phi \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^\Phi \end{aligned} \quad (5.16)$$

$$\mu_K^I = \mu_K^{II} = \dots = \mu_K^\Phi$$

Каждый из этих потенциалов является функцией от p , T и $(K - 1)$ концентраций, а условия (5.16) представляют собой систему из $K (\Phi - 1)$ уравнений, содержащих $\Phi (K - 1) + 2$ неизвестных. Для того чтобы система имела решение, надо, чтобы число уравнений было во всяком случае не больше, чем число неизвестных, т.е.:

$$K(\Phi - 1) \leq \Phi(K - 1) + 2 \quad (5.17)$$

или

$$\Phi \leq K + 2 \quad (5.18)$$

Другими

словами, в системе, содержащей K компонент, может одновременно находиться в равновесии не больше чем $(K + 2)$ фазы. Если число сосуществующих фаз меньше, чем $(K + 2)$, то в (5.16) оставшиеся $((K + 2) - \Phi)$ переменные могут принимать любые значения без нарушения равновесия в системе. Поэтому чтобы однозначно описать систему, необходимо задать их величину. Число таких переменных, нуждающихся в определении, и составляет число степеней свободы системы.

Число степеней свободы C равно общему числу независимых переменных, определяющих систему $(\Phi(K - 1) + 2)$ за вычетом числа соотношений между этими переменными $K(\Phi - 1)$, т.е.:

$$C = (\Phi(K - 1) + 2) - K(\Phi - 1) = ((K + 2) - \Phi) \quad (5.19)$$

$$C = K - \Phi + 2 \quad (5.20)$$

Выражение

(5.19) называется *правилом фаз Гиббса*. Оно определяет минимальное число независимых параметров, необходимых для однозначного описания системы, и показывает число переменных, которые могут быть произвольно изменены без нарушения равновесия в системе, т.е. с сохранением числа и природы фаз.

С помощью правила фаз рассчитывается максимальное число фаз, которое одновременно может находиться в равновесии. Для каждого числа компонентов число фаз максимально, когда вариантность равна нулю. Для однокомпонентной системы, каковой, например, является вода, максимальное число фаз в равновесии оказывается равным $\Phi = (K + 2) - C = 3$, что согласуется с нашим опытом. Водяной пар, жидкая вода и лед могут существовать лишь при $T = 0.0100^\circ\text{C}$ и $p = 4.48$ мм рт. ст., и если просто сказать, что эти три фазы находятся в равновесии, тем самым однозначно определить условия их сосуществования. Такая система называется *инвариантной*. Когда в однокомпонентной системе в равновесии находятся две фазы, ее вариантность равна единице (см. (5.19)); систему называют *моновариантной*. Систему в которой $C = 2$, называют *бивариантной*, а системы с вариантностью большей двух называют *многовариантными*.

Иногда, чтобы отличить вариантность системы, рассчитанную с помощью уравнения (5.20), от вариантности, при расчетах которой вместо цифры 2

используется иное число, последнюю называют *условной вариантностью системы*.

§5.3. Фазовые переходы. Сосуществование фаз

Фазовым переходом называется переход вещества из одной фазы в другую, не сопровождающийся химическими превращениями. Фазовые переходы разделяют на *фазовые переходы первого рода* и *фазовые переходы второго рода*.

Фазовый переход первого рода - это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению.

Поэтому фазовый переход первого рода сопровождается скачкообразным изменением свойств, зависящих от первой производной - энтропии и объема:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (5.21)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (5.22)$$

Примерами

фазовых переходов первого рода является испарение, сублимация, конденсация, кристаллизация и т.д. При фазовых переходах первого рода возможно скачкообразное изменение и вторых производных.

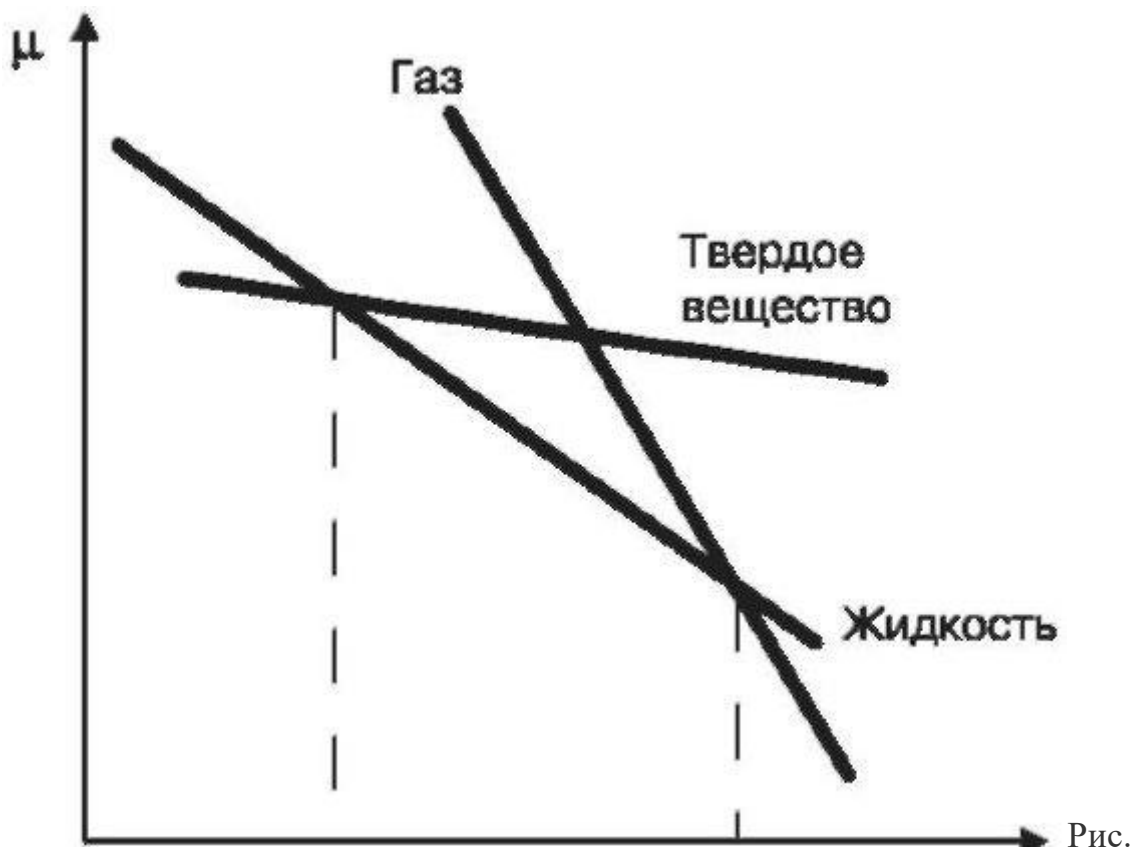
В системах с фазовыми переходами первого рода изобарные потенциалы каждой из фаз G_i , а значит, и их химические потенциалы, являются разными функциями термодинамических параметров. На рис. 5.1. представлен график зависимости химических потенциалов от температуры при постоянном давлении для различных фаз. Устойчивой является фаза с самым низким химическим потенциалом. Если одна или несколько фаз имеют одинаковый химический потенциал, то они будут существовать в равновесии, что и происходит в $T_{кип}$. Ниже точки плавления $T_{пл}$ самый низкий химический потенциал у твердой фазы, и по-

этому при низких температурах устойчивой является твердая фаза. Выше температуры кипения $T_{кип}$ самый низкий химический потенциал у газовой фазы,

устойчивой в этих условиях. Между $T_{пл}$ и $T_{кип}$ устойчивой является жидкость. Из рисунка видно, что фазовые превращения первого рода происходят сразу при температуре фазового перехода. В окрестностях фазового перехода, каких либо существенных изменений в системе не происходит. Однако в системах с фазовыми переходами первого рода имеется возможность существования метастабильных состояний, например переохлажденная вода, которую можно наблюдать при очень медленном переходе через температуру замерзания. Фазовый переход второго рода - это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются только вторые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению. Следовательно, при фазовых переходах второго рода скачкообразно изменяются те величины, которые зависят от вторых производных - теплоемкость, сжимаемость, температурный коэффициент объемного расширения. Примером фазового перехода второго рода является переход «порядок-беспорядок». Для переходов второго рода невозможно существование метастабильных состояний. Нельзя быть «чутьочку беспорядочным». Порядок либо есть, либо его нет.

§5.4. Уравнение Клапейрона

Чтобы две фазы чистого вещества находились в равновесии, необходимо, чтобы были равны их химические потенциалы, которые для чистого вещества представляют собой энергию Гиббса, приходящуюся на одну частицу, например на 1 моль:



5.1. Зависимость химических потенциалов твердой, жидкой и газообразной фаз от температуры при постоянном давлении ($T_{пл}$ - точка плавления; $T_{ки}$ - температура кипения)

$$G^I = G^{II} \quad (5.23)$$

Если при постоянном давлении изменять температуру или при постоянной температуре изменять давление, то одна из фаз пропадет. Но если одновременно изменять температуру и давление таким образом, чтобы сохранялось равенство химических потенциалов:

$$dG^I = dG^{II} \quad (5.24),$$

то в системе будут сохраняться две фазы. Поскольку G зависит только от p и T , то это уравнение можно записать, используя соответствующие частные производные:

$$\left(\frac{\partial G^I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^I}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial T}\right)_p dT \quad (5.25)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (5.26)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5.27)$$

$$V^I dp - S^I dT = V^{II} dp - S^{II} dT \quad (5.28)$$

Откуда следует уравнение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5.29)$$

Уравнение

(5.29) известно как уравнение Клапейрона. Его можно применить к испарению, возгонке, плавлению или взаимному превращению двух фаз чистого вещества. Для испарения и возгонки оно показывает, как изменяется давление насыщенного пара при изменении температуры на единицу (dp/dT), а для процессов плавления, кристаллизации и полиморфных превращений - на сколько градусов изменяется температура фазового перехода при изменении давления на единицу dT/dp .

При использовании уравнения (5.29) нужно для изменения энтальпии ΔH использовать те же единицы, что и для произведения давления и объема. Выведем коэффициент перевода Дж в л·атм., используя значения универсальной газовой постоянной R . С одной стороны, $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, с другой - $R = 8.2057 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$. Отсюда следует, что один Дж соответствует $(8.2057 \times 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) / 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) = 0.00987$.

Пример 5.1.

Как изменится температура кипения воды при изменении давления на 10 мм рт. ст.? При 100°C и 1 атм. теплота испарения воды 40.65 кДж/моль; мольный объем жидкой воды 18.78 см³, мольный объем пара 30.199 л.

Решение

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{40650 \cdot 0.00987}{373 \cdot (30.199 - 0.01878)} = 0.003566 \text{ атм}/\text{К}$$

Обратная

величина (dT/dp) = 28.056 К/атм, показывает на какое количество градусов изменится температура кипения при изменении давления на 1 атм, которая

равна 760 мм рт. ст. Следовательно при изменении давления на 10 мм рт. ст. температура изменится на $(28.056/760) \cdot 10 = 0.369$ К.

§5.5. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Клаузиус показал, что если предположить, что пар подчиняется законам идеального газа и пренебречь объемом конденсированной фазы, то для процессов испарения и возгонки уравнение Клапейрона можно существенно упростить.

Повторим ход его рассуждений. Объем, занимаемый при 100°C 1 моль жидкой воды, 0.0188 л, а 1 моль пара - 30.2 л. Следовательно, в знаменателе (5.29) объемом конденсированной фазы можно пренебречь. Объем пара, если он подчиняется законам идеального газа, можно выразить из уравнения состояния:

$$V = \frac{RT}{p} \quad (5.30)$$

Подстановка (5.30) в уравнение Клапейрона дает:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T \cdot V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}} \cdot p}{T \cdot RT} \quad (5.31)$$

Откуда:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} \cdot p \quad (5.32)$$

Уравнение

(5.32) известно, как *уравнение Клаузиуса-Клапейрона*. Его можно применять, если изменения температуры и давления невелики.

Чтобы проинтегрировать уравнение, нужны сведения о температурной зависимости теплоты испарения. При малых изменениях температуры справедливо предположить, что теплота испарения не зависит от температуры. Тогда получим:

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{R} \int T^{-2} dT \quad (5.33)$$

Откуда:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT} + C \quad (5.34)$$

где C -

постоянная интегрирования.

Справедливость уравнения (5.34) подтверждается опытом. Экспериментальный график давления насыщенного пара от температуры в координатах $\ln p$ -

$1/T$ имеет вид прямой линии, как и предписывается (5.34). С увеличением температурного диапазона график несколько изгибается, причиной чего является температурная зависимость $\Delta H_{испар}$. Значение $\Delta H_{испар}$ при любой температуре можно определить по тангенсу угла наклона графика, который численно равен $(-\Delta H_{испар}/R)$.

Иногда удобно проинтегрировать (5.32) в некоторых пределах p_1, p_2 ,

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{испар}}{RT^2} dT \quad (5.35)$$

и получить уравнение:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = \frac{\Delta H_{испар}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (5.36)$$

позволяющее рассчитывать теплоту испарения или теплоту возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Теплоту испарения можно оценить (с ошибкой 10-30%) по *правилу Трутона*.

$$\frac{\Delta H_{испар}}{T_{кипения}} = 88 \quad (5.37)$$

где $\Delta H_{испар}$ в Дж/моль; $T_{кипения}$ — температура кипения при 1 атм. Правило выполняется для неполярных жидкостей (углеводы и их производные, эфиры и т.д.) и не выполняется для полярных ассоциированных жидкостей (вода, спирты, аммиак).

Органические вещества подчиняются правилу:

$$\frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} = 55 \quad (5.38)$$

Коэффициент уравнения Трутона имеет определенный физический смысл:

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S \quad (5.39)$$

т. е. это

изменение энтропии при фазовом переходе. *Пример 5.2.*

Вычислите теплоту испарения лекарственного вещества в интервале температур 88-112 К, если давление при этих температурах 8×10^3 и 101×10^3 Па.

Решение

Согласно (5.36)

$$\Delta H_{\text{испар}} = \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{101}{8}\right)8.314}{\left(\frac{1}{88} - \frac{1}{112}\right)} = 8.64 \cdot 10^3 \text{ Дж / моль}$$

Пример 5.3.

Вычислите теплоту испарения хлорида бензола при температуре 132°C.

Решение

Согласно правилу Трутона (5.37):

$$\Delta H_{\text{испар}} = \Delta T_{\text{испар}} \cdot 88 = (273.15 + 132) \cdot 88 = 35600 \text{ Дж/моль}$$

Пример 5.4.

Вычислите теплоту испарения диэтилового спирта, если при $p = 1$ атм температура кипения 307.9 К и $dp/dT = 3.53 \times 10^3$ Па/К. Решение

Согласно уравнению (5.31)

$$\Delta H_{\text{испар}} = \frac{RT_{\text{испар}}^2}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{8.314 \cdot (307.9)^2}{1.013 \cdot 10^5} \cdot 3.53 \cdot 10^3 = 2.74 \cdot 10^4 \text{ Дж / моль}$$

§5.6. Диаграмма состояния

Свойства многофазных систем интересны, прежде всего, в неразрывной связи с внешними условиями (T , p , V), благодаря чему получили распространение так называемые *диаграммы состояния* (фазовые диаграммы), графически выражающие зависимость состояния системы от внешних условий или от состава системы. Например, для однокомпонентной системы диаграмма состояния представляет собой пространственную трехмерную диаграмму, осями которой являются объем V , давление p и температура T . Диаграммой состояния (фазовой диаграммой) называют графическое изображение областей стабильности различных фаз.

Диаграммы состояния позволяют определять число, химическую природу и состав фаз, границы их существования, характер взаимодействия компонентов и наличие вновь образующихся соединений. Строят их на основе соответствующих опытных данных.

Анализ диаграмм состояния базируется на двух принципах, сформулированных Н.С. Курнаковым. Первый, *принцип непрерывности*, утверждает, что при

непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз изменяются также непрерывно, свойства же всей системы в целом изменяются непрерывно до тех пор, пока сохраняется природа и число фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы в целом изменяются скачками.

Второй, *принцип соответствия*, провозглашает, что на диаграмме состояния при равновесии каждому комплексу фаз и каждой фазе в отдельности соответствует свой геометрический образ: плоскость, линия, точка.

Пространственные диаграммы мало удобны для практического применения. Чаще используют проекции пространственной диаграммы на плоскость; для однокомпонентной системы графики в осях p - T , p - V или T - V , к которым для многокомпонентных систем добавляются графики с зависимостью тех же параметров от состава.

§5.7. Диаграмма состояния воды

Свойства и возможные состояния воды изучены в широком интервале температур и давлений. При высоких давлениях выявлены семь модификаций льда, наличие которых серьезно усложняет диаграмму состояния. Чтобы избежать их, рассмотрим диаграмму состояния в области невысоких давлений. На рис. 5.2 показана в схематической форме проекция диаграммы на плоскость p - T , которая получила наибольшее распространение.

Кривая OC представляет зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры. При давлениях и температурах, соответствующих точкам выше кривой, пар полностью сконденсирован в жидкость. Верхний предел кривой испарения находится в точке C , которая называется критической (для воды 374°C и 218 атм.). Выше этой температуры жидкость и пар становятся неразличимыми.

Кривая OA - линия возгонки льда, т.е. зависимость давления насыщенного пара льда от температуры. Выше нее лежит область льда, ни-

же - область пара. Только при температурах и давлении, представленных точками на этой ли-

нии, пар и лед могут находиться в равновесии. Линия OA продолжается до абсолютного нуля.

Линия OB показывает, как точка плавления льда зависит от давления. Для большинства веществ линия OB отклоняется от вертикали вправо, но вода - вещество необычное. Вода при замерзании расширяется. Жидкая вода занимает меньший объем,

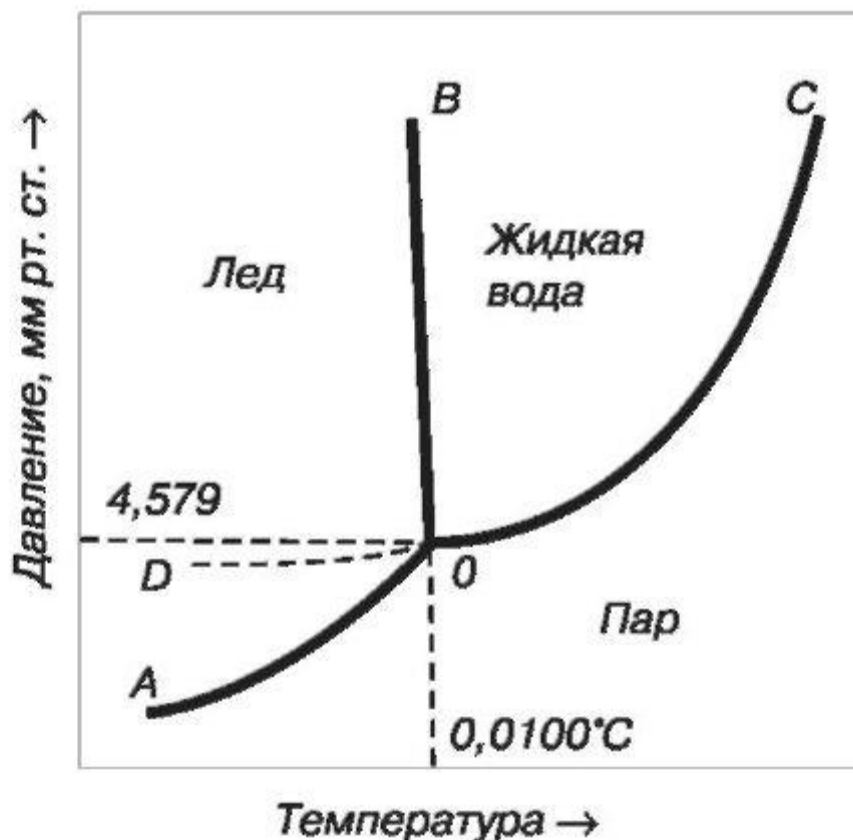


Рис.

5.2. Диаграмма состояния воды

чем лед, и поэтому по принципу Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону жидкости, т.е. при повышении давления температура плавления понижается.

Уравнение Клапейрона количественно связывает угол наклона кривых фазового перехода (dp/dT) с теплотой фазового перехода ΔH и изменением объема A V , сопровождающим этот переход:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5.40)$$

Переход

жидкости в лед приводит к увеличению объема $\Delta V > 0$. Ему соответствует выделение теплоты, т.е. $\Delta H < 0$. Правая часть уравнения Клапейрона оказывается отрицательной и тем самым определяет отрицательный угол наклона кривой фазового перехода OB .

Точка O , точка пересечения кривых, соответствует состоянию при котором в равновесии находятся три фазы: твердая, жидкая и газообразная. Она называется тройной точкой воды и в вакууме имеет координаты: 0.0100°C и 4.48 мм рт. ст. В присутствии воздуха при 1 атм. три фазы находятся в равновесии при 0°C . Причем давление в 1 атм. является общим давлением, а парциальное давление водяного пара при этом сохраняется равным 4.48 мм рт. ст.

Для воды правило фаз Гиббса записывается в виде:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi \quad (5.41)$$

Поэтому если имеется только одна фаза (состояния, описываемые точками на любом из полей фазовой диаграммы), то $C = 2$ и для описания системы необходимо определить две независимые переменные. Например, для паровой фазы нужно определить температуру и давление. Когда в равновесии находятся две фазы (состояния, задаваемые точками на кривых), система моновариантна ($C = 1$) и для ее описания необходимо определить одну переменную. Например, если система состоит из пара и воды, то достаточно задать либо температуру, либо давление, потому что для данной температуры существует только одно равновесное давление и для данного давления - только одна равновесная температура. Когда в равновесии находятся сразу три фазы (точка O), система инвариантна ($C = 0$), т.е. в однокомпонентной системе три фазы могут сосуществовать при единственной комбинации температуры и давления. Для воды пар, жидкость и лед сосуществуют только при 0.0100°C и 4.48 мм рт. ст., и если просто указать, что три фазы находятся в равновесии, то тем самым однозначно определить и температуру и давление.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется фазой, составляющими, числом компонентов?
2. Что называется вариантностью системы?
3. Что называется условной вариантностью системы?
4. Сколько условий фазового равновесия?
5. Сформулируйте условия фазового равновесия?
6. Для каких фазовых переходов применимо уравнение Клапейрона?

7. Как классифицируют фазовые переходы?
8. Объясните причины наклона кривых фазового перехода на диаграмме состояния воды.
9. Правило Труттона полезно при вычислении давления пара тех соединений, для которых известна только стандартная точка кипения. Например, какова температура кипения анилина в вакууме при 20 мм. рт. ст.? Стандартная точка кипения равна 185°C.

Ответ: 68°C.

ГЛАВА 6. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Свойства разбавленных растворов, зависящие от состава, но не зависящие от природы растворов, называют *коллигативными*. К коллигативным свойствам относят осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания. Начнем рассмотрение свойств с осмоса - явления, играющего очень важную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов.

§6.1. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

Если раствор привести в контакт с растворителем через полупроницаемую перегородку, которая проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, растворитель будет переходить сквозь перегородку в раствор, где его химический потенциал μ_A ниже:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A = \mu_A^* + RT \ln(1 - X_B) \quad (6.1)$$

где μ_A^* — химический потенциал растворителя в чистом виде; X_A, X_B — мольные доли растворителя и растворенного вещества.

Этот

процесс получил название *осмоса*.

Осмозом называют процесс односторонней диффузии растворителя сквозь полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией.

В разбавленных растворах осмос не зависит в явной форме от вида растворенного вещества и растворителя. Решающее значение имеет концентрация раствора. Материалы, сквозь которые проходит растворитель и не проходит растворенное вещество, называют полупроницаемыми. По отношению к водным растворам, например, такими свойствами обладает оболочка бычьего пузыря.

Поток растворителя через полупроницаемую мембрану можно остановить, если к раствору приложить дополнительное давление. Химический потенциал растворителя в растворе связан с давлением p уравнением:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p \quad (6.2)$$

из которого следует, что увеличение давления повышает химический потенциал растворителя в растворе и тем самым препятствует диффузии. Напомним, что обязательным условием перехода вещества из одной фазы в другую является неравенство химических потенциалов.

Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой, называют осмотическим давлением.

Осмос можно объяснить тем, что концентрация молекул растворителя в единице объема в одном сосуде больше, чем в другом, или тем, что молекулы растворителя в растворе частично связываются молекулами растворенного вещества, сольватируя их.

Для исследования осмоса применяют специальный прибор (рис. 6.1), состоящий из двух сосудов: внешнего и внутреннего, в форме воронки.

Дно внутреннего сосуда изготавливают из полупроницаемой мембраны. В наружный сосуд наливают растворитель, а во внутренний раствор с тем же растворителем. Из наружного сосуда растворитель переходит во внутренний сосуд, повышая в нем уровень жидкости и тем самым, повышая гидростатическое давление, под которым находится раствор во внутреннем сосуде. При некоторой высоте столба раствора, химические потенциалы растворителя во внешнем и внутреннем сосудах сравниваются, и подъем жидкости в трубке прекратится. Давление, которое отвечает такому равновесию, служит количественной характеристикой осмоса и называется *осмотическим давлением*.

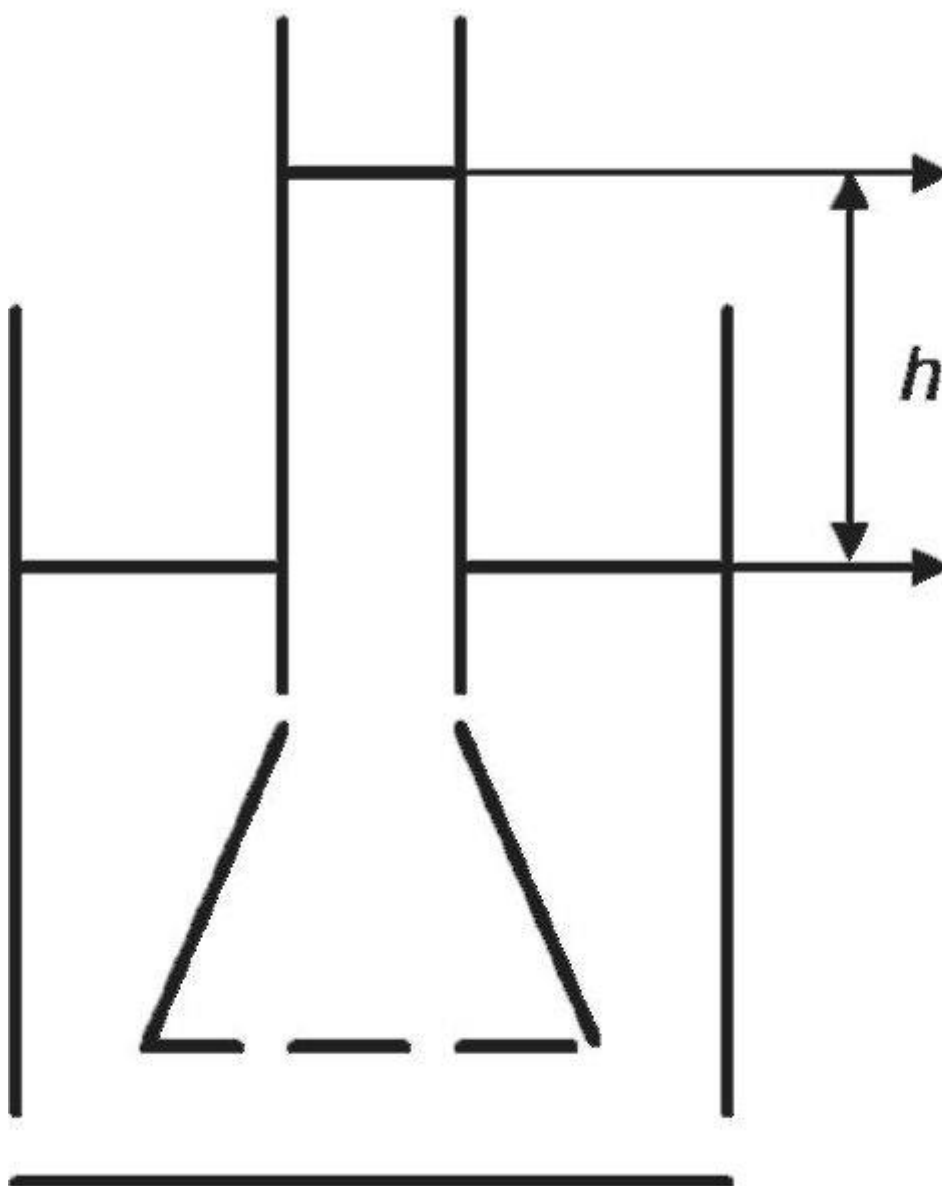


Рис.

6.1. Схематическое изображение прибора для исследования осмоса

Явление осмоса было описано аббатом Нолле в 1748 г., а в 1877 г. ботаник Пфеффер провел первые непосредственные измерения осмотического давления. Анализируя данные Пфеффера об осмотическом давлении растворов сахара, Я. Вант-Гофф нашел, что свойства разбавленных растворов приближенно описываются уравнением, аналогичным уравнению идеального газа, т.е.:

$$\pi V = nRT \quad (6.3)$$

$$\pi = cRT \quad (6.4)$$

где π - осмотическое давление; $c = n/V$ - молярная концентрация.

Уравнение (6.4) получило название уравнения *Вант-Гоффа*.

Уравнение Вант-Гоффа показывает, что осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре.

Линейная зависимость осмотического давления от концентрации для большинства растворов неэлектролитов сохраняется до концентраций порядка 10^{-2} моль/л.

Осмотическое давление имеет очень большое значение в процессах жизнедеятельности различных организмов, определяя распределение растворенных веществ и воды в тканях. Осмотическое давление крови у человека составляет примерно 8.1×10^5 Па (8 атм.). При уменьшении в организме содержания воды возникает чувство жажды, утоление которой восстанавливает водно-солевое равновесие и осмотическое давление крови. От осмотического давления зависит так называемая сосущая сила клетки, достигая у семян при 6% влажности величины в 4.04×10^7 (400 атм.), что обеспечивает необходимое для прорастания поглощение воды даже из сравнительно сухой почвы.

Уравнение (6.4) получено в предположении, что количество частиц в растворе соответствует числу молекул растворенного вещества. Однако в некоторых случаях при растворении число частиц в растворе может не соответствовать числу молекул растворенного вещества (например, за счет диссоциации или ассоциации). В этом случае осмотическое давление будет не соответствовать расчетному. Чтобы сделать это уравнение более универсальным, вводят так называемый изотонический коэффициент i , определяя его как отношение реального осмотического давления π_r к давлению π , рассчитанному по уравнению (6.4):

$$i = \frac{\pi_r}{\pi} \quad (6.5)$$

Для растворов слабых электролитов i равно отношению фактического числа частиц растворенного вещества в растворе к тому числу частиц, которое было бы при отсутствии диссоциации. Это отношение легко вычислить. Пусть имеется раствор N молекул слабого электролита, со степенью диссоциации a . В таком растворе aN молекул продиссоциировало и $(1-a)N$ не продиссоциировало. Если каждая молекула при диссоциации дает k ионов, то общее число частиц в таком растворе N_i :

$$N = (1-a)N + aNk = [(1 + a(k-1))]N \quad (6.6)$$

Следовательно,

$$i = (1 + a(k-1)) \quad (6.7)$$

Откуда для, например, 1-1 валентного электролита (когда из 1 молекулы образуется катион и анион, т.е. $k = 2$) получим:

$$i = (1 + a(2-1)) = 1 + a \quad (6.8)$$

Изотонический коэффициент зависит от концентрации раствора и возрастает по мере ее уменьшения, стремясь при этом к определенному для каждого электролита пределу, отвечающему полной диссоциации молекул на ионы.

Если при растворении имеет место не диссоциация, а ассоциация, изотонический коэффициент меньше единицы.

§6.2. Понижение температуры замерзания

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не замерзает при постоянной температуре. Кристаллы начинают выделяться при какой-то одной температуре; по мере понижения температуры количество их растёт, пока наконец весь раствор не превратится в твердую фазу. Температуру, при которой в результате охлаждения раствора начинается образование

кристаллов, называют температурой замерзания раствора. При температуре замерзания кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава.

Опыт показывает, что разбавленный раствор замерзает при температуре более низкой, чем чистый растворитель. Разность между температурами замерзания растворителя и раствора получила название *понижением температуры замерзания* ΔT_f .

Явление понижения температуры замерзания находит обоснование в рамках принципа Ле-Шателье. При температуре замерзания кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором данного состава. Пусть в равновесии находятся кристаллы вещества A и жидкий раствор вещества B в растворителе A . Если увеличить концентрацию раствора, т.е. добавить B в жидкую фазу, то согласно принципу Ле-Шателье, в системе должны усилиться процессы, ослабляющие произведенное воздействие. В данном случае должны

усилиться процессы, направленные на уменьшение концентрации раствора. Такое возможно лишь за счет перехода части A из кристаллического состояния в жидкое раствор, т. е. при плавлении кристаллов. Но это означает, что теперь раствор находится в состоянии отличном от замерзания, и, чтобы вернуть его вновь в состояние замерзания, необходимо понизить температуру. Температура замерзания раствора при увеличении его концентрации понизилась, что и требовалось обосновать.

Количественное соотношение, характеризующее понижение точки замерзания, с увеличением концентрации раствора имеет вид:

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (6.9),$$

где B - моляльность раствора (количество моль растворенного вещества в 1000 г растворителя); K_f - криоскопическая постоянная, она соответствует понижению температуры замерзания одномоляльного раствора, при отсутствии диссоциации и ассоциации. Если же они имеют место, то их учитывают так же, как в законе Вант-Гоффа, - введением изотонического коэффициента.

$$\Delta T_f = i K_f b_B \quad (6.10)$$

Уравнение (6.10) применимо только к идеальным растворам, т.е. к сильно разбавленным растворам. Поэтому определение криоскопической постоянной нужно дополнить:

Криоскопической постоянной называю величину, численно равную понижению температуры замерзания одномоляльного раствора при условии, что он остается идеальным, а растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует.

Криоскопическая постоянная зависит от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Она определяется температурой замерзания растворителя T_f , молярной теплотой плавления и молярной массой растворителя. Криоскопические постоянные для некоторых растворителей представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Криоскопические постоянные для некоторых растворителей

Растворитель	T_f, K	K_f, K	Растворитель	T_f, K	K_f, K
Вода	273.2	1.86	Нитробензол	278.8	6.90
Диксан	145.8	4.71	Фенол	313.2	7.80
Бензол	278.9	5.10	Камфора	451.2	40–49

Исследуя

температуры замерзания более концентрированных растворов, можно получить данные о коэффициентах активности.

§6.3. Повышение температуры кипения раствора твердого нелетучего вещества в жидкости

Если растворенное вещество имеет пренебрежимо мало давление пара, давление пара над раствором равно давлению пара растворителя. Для идеальных растворов давление пара растворителя определяется законом Рауля:

$$P_A = P^\circ a - X a = P a - (1 - X) \quad (6.11)$$

где $p_A = p_i$ - парциальное давление пара растворителя; X_A, X_B - мольная доля растворителя и растворенного вещества, соответственно.

Для неидеальных растворов это уравнение применимо, когда мольная доля растворенного вещества мала, и поэтому влиянием растворенного вещества на растворитель можно пренебречь.

В результате понижения давления пара над раствором нелетучего вещества повышается температура кипения раствора. Жидкость кипит

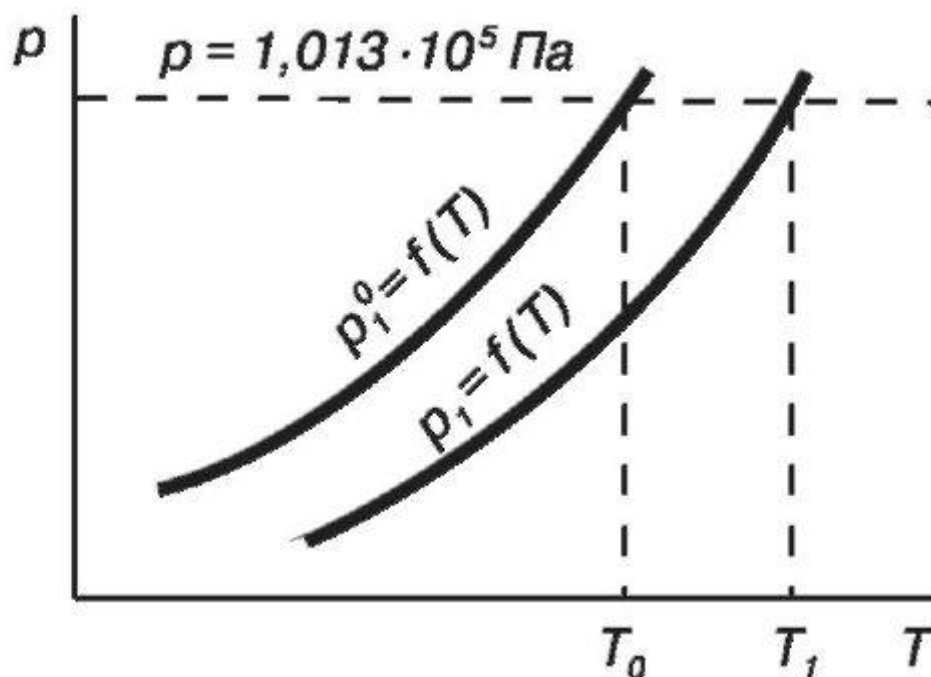


Рис.

6.2. Зависимость давления пара растворителя над чистым растворителем (p^0) и над идеальным раствором (p) от температуры

при температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению (в обычных условиях это давление $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм.}$). Из закона Рауля (6.11) следует, что давление пара над идеальным раствором нелетучего вещества меньше, чем над чистым растворителем при той же температуре. Температура кипения идеального раствора T_1 будет поэтому выше температуры кипения чистого растворителя T_0 (рис. 6.2). Разность $\Delta T_k = T_1 - T_0$ характеризует повышение температуры кипения раствора. Можно показать, что эта разность подчиняется уравнению:

$$\Delta T_k = i K_{\text{э}} b_B$$

(6.12)

в котором $K_{\text{э}}$ называется *эбулиоскопической* постоянной. Она численно равна повышению температуры кипения раствора при растворении 1 моля нелетучего вещества в 1000 граммах растворителя, при условии, что раствор обладает свойствами идеального и растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует.

В уравнении (6.12) присутствует изотонический коэффициент i , который, как и в (6.10), учитывает процессы диссоциации и ассоциации.

Повышение температуры кипения легко обосновать, исходя из принципа Ле-Шателье. Достаточно рассмотреть двухфазную систему «пар - жидкий раствор», находящуюся в равновесии при кипении жидкости. Пусть пар - это паровая фаза растворителя A , а жидкость - жидкий раствор вещества B в A . Если добавить в раствор вещество B (увеличить концентрацию раствора B в A), то согласно принципу Ле-Шателье, в системе должны инициироваться процессы, позволяющие нивелировать увеличение концентрации. Таким процессом, в рассматриваемом случае может стать только конденсация растворителя из паровой фазы. Нетрудно понять, что конденсация приведет к понижению давления пара. Кипение жидкости наступает тогда, когда давление насыщенного пара над жидкостью сравнивается с внешним давлением. Если над раствором давление насыщенного пара понижается, то для достижения равенства давлений раствор необходимо дополнительно нагреть. Отсюда следует - температура кипения раствора повысилась.

§6.4. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методом

Коллигативные свойства связаны с молярной концентрацией растворенного вещества уравнениями (6.4), (6.9), (6.12), которые позволяют на основе экспериментальных данных рассчитывать молярную массу растворенного вещества. Для этого выбирают подходящий для исследуемого вещества растворитель с известной криоскопической (или эбулиоскопической) постоянной и из строго определенной массы выбранного растворителя и исследуемого вещества готовят разбавленный раствор. Затем измеряют понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения. Чаще используют первое, т.к. понижение температуры замерзания легче поддается экспериментальному определению.

Для расчетов соотношения (6.9) или (6.12) преобразовывают, с учетом того, что моляльность $b_±$ может быть выражена через молекулярный вес растворенного вещества $M_±$:

$$b_B = \frac{n_B \cdot 1000}{m_A} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B m_A} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B m_A} \quad (6.13)$$

После преобразования из (6.9) получают:

$$\Delta T = K_f \frac{m_B \cdot 1000}{M_B m_A} \quad (6.14)$$

Откуда:

$$M_B = K_f \frac{m_B \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_A} \quad (6.15)$$

Криоскопический метод используют в фармации для определения молярной массы новых лекарственных веществ, а также для оценки изотонической концентрации. Сущность определения изотонической концентрации сводится к определению ΔT_f лекарственного раствора. Найденная ΔT_f должна быть такой же, как для жидкостей организма.

Пример 6.1.

Понижение температуры замерзания сыворотки крови равно 0.52 К. Найденная из опыта величина ΔT_f раствора глюкозы концентрации 1 мас. доля % равна 0.1 К. Рассчитайте изотоническую концентрацию глюкозы (х).

Решение

$$x = \frac{0.52 \cdot 1}{0.1} = 5.2\%$$

Расчет

молярной массы вещества при использовании эбулиоскопического метода производят по той же формуле (5.15).

Молярную массу растворенного вещества на основе измерений осмотического давления π рассчитывают по уравнению (6.4), предварительно выразив молярную концентрацию c через молярную массу:

$$c = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B \cdot V} \quad (6.16)$$

Откуда

$$\pi = \frac{m_B}{M_B \cdot V} RT \quad (6.17)$$

$$M_B = \frac{m_B RT}{\pi \cdot V} \quad (6.18)$$

Осмотический метод применяют в основном для определения молярной массы высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов и т.д.). Для этого достаточно измерить осмотическое давление раствора известной концентрации.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется осмосом?
2. В чем заключается закон Вант-Гоффа и для решения каких вопросов его применяют?
3. Что называется понижением температуры замерзания раствора?
4. Для решения каких вопросов используют коллигативные свойства растворов?
5. Что такое криоскопическая постоянная?
6. Что называется эбулиоскопической постоянной?
7. Что вы знаете о температуре замерзания растворителя и раствора?
8. Почему раствор имеет более низкую температуру замерзания, чем растворитель?
9. Напишите формулы для расчета молярной массы вещества при использовании эбулиоскопического метода?
10. Что такое изотонический коэффициент?
11. Объясните, почему для раствора, содержащего 7.71×10^{-4} кг уксусной кислоты в 2.6×10^{-2} кг воды, $\Delta T_f = 0.937$ К, а для раствора, содержащего 6.11×10^{-4} кг уксусной кислоты в 2.0×10^{-2} кг бензола, $\Delta T_f = 1.254$ К.

ГЛАВА 7. БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§7.1. Общие положения

Материалы, используемые в современной медицине и фармации, очень редко представляют собой чистые элементы периодической системы Д.И. Менделеева. Как правило, они состоят из нескольких элементов - компонентов. Число компонентов в промышленных лекарственных средствах иногда весьма велико. Но уже при двух компонентах, образующих систему, результат смешения может быть довольно сложным, разнообразным и трудным для глобального восприятия.

Чтобы обойти возникшую трудность, прибегли к приему, который, как показал последующий опыт, был единственным. Свойства бинарных и многокомпонентных систем стали представлять в виде диаграмм состояния (фазовых диаграмм), которые в термодинамике фазовых равновесий стали играть роль своеобразных иероглифов.

Для бинарных систем наибольшее распространение получили такие «иероглифы», как T - x и p - x диаграммы. Первая представляет собой сечение объемной диаграммы состояния при постоянном давлении, а вторая - при постоянной температуре. Диаграммы позволяют посвященному определять число, химическую природу и состав фаз, границы существования фаз, характер взаимодействия компонентов и наличие вновь образующихся соединений. Строят их на основе соответствующих опытных данных, полученных различными методами - термическим, металлографическим, рентгеновским, дилатометрическим и т.д.

§7.2. Значение фазовых диаграмм для фармации

В фармации известен и широко применяется термин «несовместимость». Под несовместимостью подразумевают процесс, изменяющий первоначальные химические, физические и фармакодинамические 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). Установлено, что физическая несовместимость связана с образованием эвтектики. Эвтектические смеси образуют анестезин с резорцином, антипирин с фенацетином, ацетилсалициловая кислота с амидопирином и др. Отсыревание наблюдается уже в момент приготовления лекарственных форм. Это объясняется тем, что температура плавления эвтектической смеси значительно ниже температур плавления чистых компонентов.

Образование эвтектической смеси может приводить и к улучшению качества лекарств. Например, при изготовлении присыпки из тимола и ментола эвтектическая смесь состоит из более мелких частичек, чем смесь из тех же веществ, но отличающаяся по составу от эвтектической. Это приводит к равномерному распределению компонентов в лекарственной форме.

С уменьшением размера частиц в эвтектических смесях увеличивается биологическая доступность малорастворимых лекарственных веществ. Например, Секитухи и Оба получили эвтектические смеси тиазола и карбамида с такой высокой дисперсностью, что биологическую активность проявило инертное вещество - мочевины.

В ряде случаев диаграммы состояния лекарственных смесей помогают приготовить лекарственную форму. Например, без диаграммы состояния затруднителен выбор основы для приготовления суппозиторий (медицинских свечей). Необходима такая жировая основа, при которой свечи плавятся при температуре 35-36°C (температура тела) и не размягчаются при температуре ниже 32°C. Диаграмма состояния показывает, что указанным требованиям удовлетворяют смеси: 40% саломаса и 60% метилстеарата; 80% парафина и 20% метилстеарата.

§7.3. Анализ диаграмм состояния

Все множество диаграмм состояния можно разделить на:

1. Фазовые диаграммы для равновесий кристалл - жидкий раствор.
2. Фазовые диаграммы для равновесий жидкость-жидкость.
3. Фазовые диаграммы для равновесий пар - жидкий раствор.

Многие из них обладают большой сложностью и индивидуальностью, однако очень часто их можно рассматривать как сочетание нескольких простых диаграмм различных типов, поэтому методы анализа диаграмм состояния носят универсальный характер.

Анализ диаграмм строится на основе принципов непрерывности, соответствия и условий фазового равновесия, которые подробно рассматривались в главе 6. Методологии пользования этими принципами и условиями посвящены следующие разделы.

§7.4. Равновесия кристалл - жидкий раствор. Классификация

Диаграммы состояния бинарных систем с твердыми фазами иногда называют *диаграммами плавкости*, что связано со способом их получения, предполагающим, в частности, изучение плавления вещества. Диаграммы плавкости в ряде случаев обладают большой сложностью, которую преодолевают ее дифференцированием на простые диаграммы различных типов, среди которых можно выделить:

1. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии.
2. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии.
3. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии ее компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно.
4. Диаграммы состояния систем с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии.

§7.5. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии

Простейшим типом бинарной системы, состоящей только из твердых и жидких фаз, является система, в которой компоненты полностью смешиваются в твердом состоянии и совершенно не смешиваются в жидком состоянии, так что при охлаждении раствора выделяются лишь

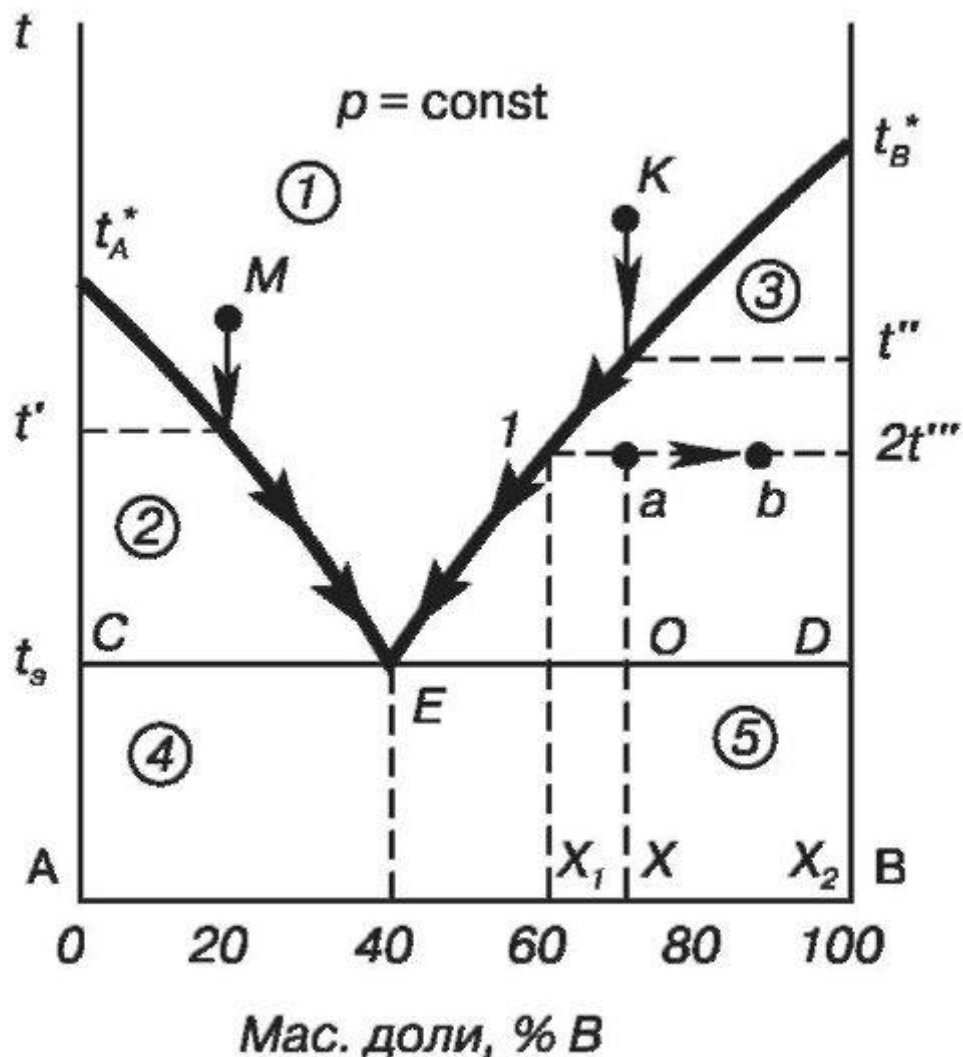


Рис.

7.1. Диаграмма плавкости компонентов A и B , нерастворимых в твердом состоянии

чистые твердые фазы. Примерами систем такого типа являются хлорид аммония - вода, антипирин - фенацетин, ацетилсалициловая кислота - амидопирин и др. Схематически их T - x диаграмма приведена на рис. 7.1. По оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс - содержание компонента B . Содержание второго компонента A вычисляется из соотношения $x_A = 100 - x_B$. Диаграмма соответствует постоянному и достаточно высокому давлению, поэтому пар в данном диапазоне температур отсутствует. Диаграмма содержит 5 областей, в каждой из которых существуют те или иные стабильные фазы. В первой области существует одна жидкая фаза - ненасыщенный раствор, и вариантность системы равна $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$. Снизу область ограничивает кривая t^*Et^* , называемая *линией ликвидуса*. Она представляет собой зависимость температуры начала кристаллизации раствора при изменении

состава, и включает две ветви, каждая из которых для идеальных систем описывается уравнением Шредера:

$$\ln X_B = \frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (7.1)$$

где для правой ветви ΔH_B , T_0 - теплота кристаллизации и температура кристаллизации чистого вещества B ; для левой ветви соответственно - вещества A .

Вдоль линии и в области под нею (области 2, 3) вплоть до температуры t_3 , называемой *эвтектической*, имеются две фазы - кристаллы чистого вещества и жидкий насыщенный раствор; в области 2 в равновесии с раствором находятся кристаллы вещества A , а в области 3 - кристаллы B . Поскольку $C = K - \Phi + I = 2 - 2 + 1 = 1$, система моновариантна. Если указать одну из переменных - температуру или состав жидкой

фазы, то другую переменную можно найти на линии ликвидуса. Состав жидкой фазы, сосуществующей с чистыми веществами, определяется исходя из условия фазового равновесия. В равновесии температуры фаз должны быть одинаковыми, поэтому если через точку, определяющую данное состояние, например точку a , провести изотерму, то точка ее пересечения с линией ликвидуса даст состав жидкой фазы, а точка пересечения с осью ординат - состав твердой фазы. На рис. 7.1 точке a соответствует состав жидкой фазы - x_1 и твердой - кристаллы B .

Точка пересечения ветвей линии ликвидус (точка E) называется *эвтектической точкой*. Ей соответствует состояние, в котором сосуществуют в равновесии три фазы. Две твердые - кристаллы A и кристаллы B и жидкий раствор с составом, называемым *эвтектическим*. Здесь $C = K - \Phi + I = 2 - 3 + 1 = 0$, система инвариантна. Существует при данном давлении только одна температура и один состав раствора, при которых три фазы могут находиться в равновесии.

Эвтектической температуре соответствует *линия солидус* - линия CED . Ниже ее находятся только твердые фазы. В каждой из областей 4 и 5 содержатся по две фазы. Одна фаза кристаллы A и вторая - кристаллы B ; вариантность $C = K - \Phi + I = 2 - 2 + 1 = 1$, для полного описания достаточно задать температуру.

Соотношение масс кристаллов A и B может изменяться, но здесь есть только чистое вещество A и чистое вещество B , поэтому нет необходимости указывать концентрации. Численное соотношение масс фаз в любой из двухфазных областей (2, 3, 4, 5) может быть найдено из *правила рычага*, согласно которому:

Отношение масс равновесных фаз обратно пропорционально отношению отрезков, отсекаемых на изотерме ординатой общего состава системы.

Например, для температуры $2t'''$ точке a соответствует соотношение масс:

$$\frac{m_B}{m_{\text{раствора}}} = \frac{1-a}{a-2t'''} \quad (7.2)$$

Чистые

компоненты смеси A и B кристаллизуются при температурах t_A^* и t_B^* , соответственно. Смеси начинают кристаллизоваться при более низких температурах, причину чего можно объяснить из принципа Ле Шателье (см. главу 6). Наиболее низкая температура кристаллизации - эвтектическая температура, ей соответствует расплав эвтектического состава. При кристаллизации расплава эвтектического состава образуется *эвтектика*. Эвтектикой называют твердую смесь компонентов, полученную при кристаллизации расплава эвтектического состава.

Различают *нормальные эвтектики* и *аномальные*. В нормальной эвтектике компоненты смеси образуют регулярную структуру, содержащую чередующиеся слои. В аномальной эвтектике в матрице одного вещества хаотически располагаются включения другого. Эвтектика не является химическим соединением; при изменении давления ее состав изменяется.

§7.6. Феноменологическое описание процесса кристаллизации системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии

Наличие диаграммы состояния позволяет формально описать ход кристаллизации расплава того или иного состава, отвлекаясь от микроскопических особенностей роста.

Рассмотрим кристаллизацию раствора состава x , находящегося в состоянии, при котором он представляет собой ненасыщенный жидкий раствор (точка K на рис. 7.1). При его монотонном охлаждении до температуры t'' его свойства будут изменяться монотонно: температура будет линейно уменьшаться (рис. 7.2а). Согласно принципу непрерывности если сохраняется природа и число фаз, то свойства системы с монотонным изменением параметров изменяются монотонно, а о том, что число и природа фаз сохраняются, нам подсказывает тот

факт, что при движении от точки K до температуры t'' на диаграмме состояния не встречается каких-либо линий. При температуре t'' достигается линия $t_A^*Et_B^*$, а это значит, что наряду с жидкой фазой здесь появляется еще одна фаза. Любая линия является геометрическим образом, отражающим сосуществование фаз. Линия $t_A^*Et_B^*$ - линия ликвидус, ей соответствует сосуществование жидкой и твердой фаз, а значит, при температуре t'' из раствора состава x выпадают первичные кристаллы, состав которых можно определить исходя из теплового условия фазового равновесия - по точке пересечения изотермы t'' с осью ординат. Проводить изотерму следует в сторону двухфазной области, поэтому для раствора состава x - первичными кристаллами станут кристаллы вещества B . Для раствора же, например, с $x_B = 20\%$ первичными кристаллами стали бы кристаллы вещества A .

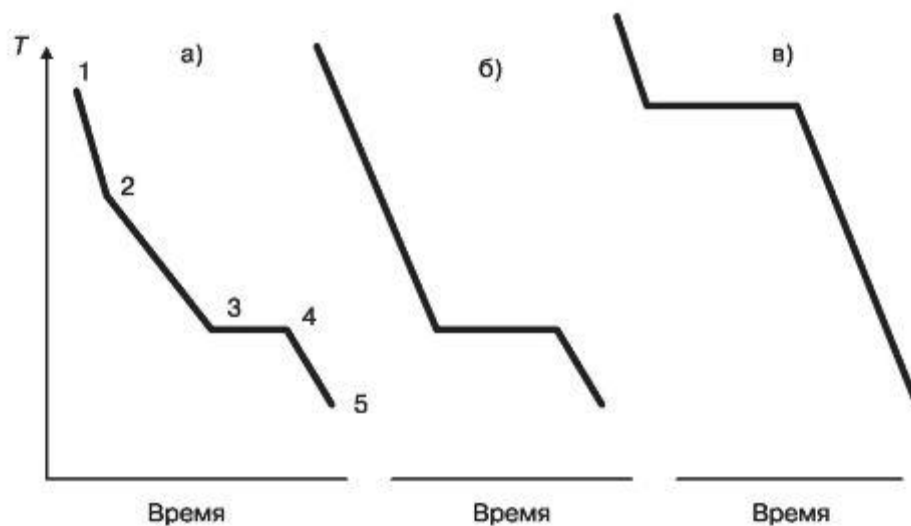


Рис.

7.2. Кривые охлаждения расплавов неэвтектического (а) и эвтектического (б) состава и кривая охлаждения расплава чистого вещества (в)

Изменение числа фаз в системе нарушит монотонность изменения ее свойств, что проявится на кривой охлаждения в виде излома (точка 2 на рис. 7.2 а). Характер излома можно предсказать, если принять во внимание особенности фазового перехода, сопровождающего излом. Образование кристаллов связано с выделением теплоты, которая уменьшает скорость охлаждения системы. Уменьшает, но не останавливает, потому что выпадение кристаллов B из раствора вызывает изменение состава последнего, что, как известно (глава б), приводит к понижению температуры начала кристаллизации. В результате угол наклона кривой охлаждения после излома уменьшится.

Охлаждение системы от температуры t'' до 4 не связано с пересечением линий на фазовой диаграмме, что свидетельствует о сохранении числа и природы фаз, а стало быть, свойства системы на этом интервале температур будут изменяться

монотонно; кривая охлаждения сохранит свою линейность (участок от точки 2 до точки 3). Раствор постепенно обедняется компонентом B , переходящим в твердую фазу, состав раствора стремится к эвтектическому (на рис. 7.1 $x_3 = 40\%$). Состав фаз при любой температуре T этого интервала может быть найден по точкам пересечения изотермы T с линией ликвидус и осью ординат.

Например, при температуре $2t'''$ состав жидкой фазы - x_1 , а твердой - кристаллы B .

Размер кристаллов в сравнении с началом кристаллизации возрастет. Рост обусловлен особенностями зародышеобразования твердой фазы. Возникновение новых кристаллов требует преодоления энергетического барьера, тогда как рост уже существующих кристаллов этого не требует. Поэтому рост массы твердой фазы на температурном интервале от t'' до t ; связан главным образом с ростом размера первичных кристаллов. Соотношение масс фаз при любой температуре рассчитывается по правилу рычага. Например, для температуры $2t'''$ его можно рассчитать по уравнению:

$$\frac{m_{p-pa}}{m_B} = \frac{a - 2t'''}{a - 1} \quad (7.3)$$

Эвтектическая температура t , соответствует линии CED на фазовой диаграмме, следовательно, ее достижение приведет к изменению числа фаз. При этой температуре раствор эвтектического состава распадается на две твердые фазы - кристаллы A и кристаллы B , называемые вторичными.

Отметим, что «первичные» и «вторичные» кристаллы B являются одной фазой, следовательно, при эвтектической температуре имеет место трехфазное равновесие: раствор эвтектического состава, кристаллы вещества A и кристаллы вещества B . Конечный продукт кристаллизации раствора эвтектического состава называют эвтектикой, и в данном случае он представляет собой смесь кристаллов вещества A и кристаллов вещества B . Таким образом, затвердевший раствор состава x имеет две структурные составляющие: первичные кристаллы A и эвтектику. Относительные массы структурных составляющих можно определить по правилу рычага:

$$\frac{m_E}{m_B} = \frac{OD}{EO} \quad (7.4)$$

где m_E и m_B -

масса эвтектики и масса первичных кристаллов соответственно.

Изменение числа фаз при эвтектической температуре вызывает нарушение монотонности в изменениях свойств системы и приводит к появлению нового излома на кривой охлаждения (точка 3 на рис. 7.2 а), характер которого можно предсказать из анализа фазового перехода. Кристаллизация расплава эвтектического состава сопровождается вы-

делением теплоты и не вызывает изменения состава расплава: одновременно выпадают кристаллы *A* и кристаллы *B*. Следовательно, можно предсказать, что до тех пор, пока весь расплав не превратится в твердую фазу, температура системы изменяться не будет (участок 3-4 на рис. 7.2 а). После завершения фазового перехода «жидкое-твердое», теплота кристаллизации перестанет поступать в систему, и температура системы будет монотонно уменьшаться (участок 4-5 на рис. 7.2 а).

Феноменология кристаллизации расплавов чистых веществ и расплава эвтектического состава существенно проще. В таких системах наблюдается только одна температура, соответствующая изменению числа фаз - температура кристаллизации (t_A^* , t^* - для чистых веществ и t_e - для расплава эвтектического состава). Кристаллизация протекает без изменения состава фаз, и теплота кристаллизации позволяет системе сохранять температуру на протяжении всего фазового перехода, поэтому кривые охлаждения содержат только одну область температурной остановки (рис. 7.2 б, в).

§7.7. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

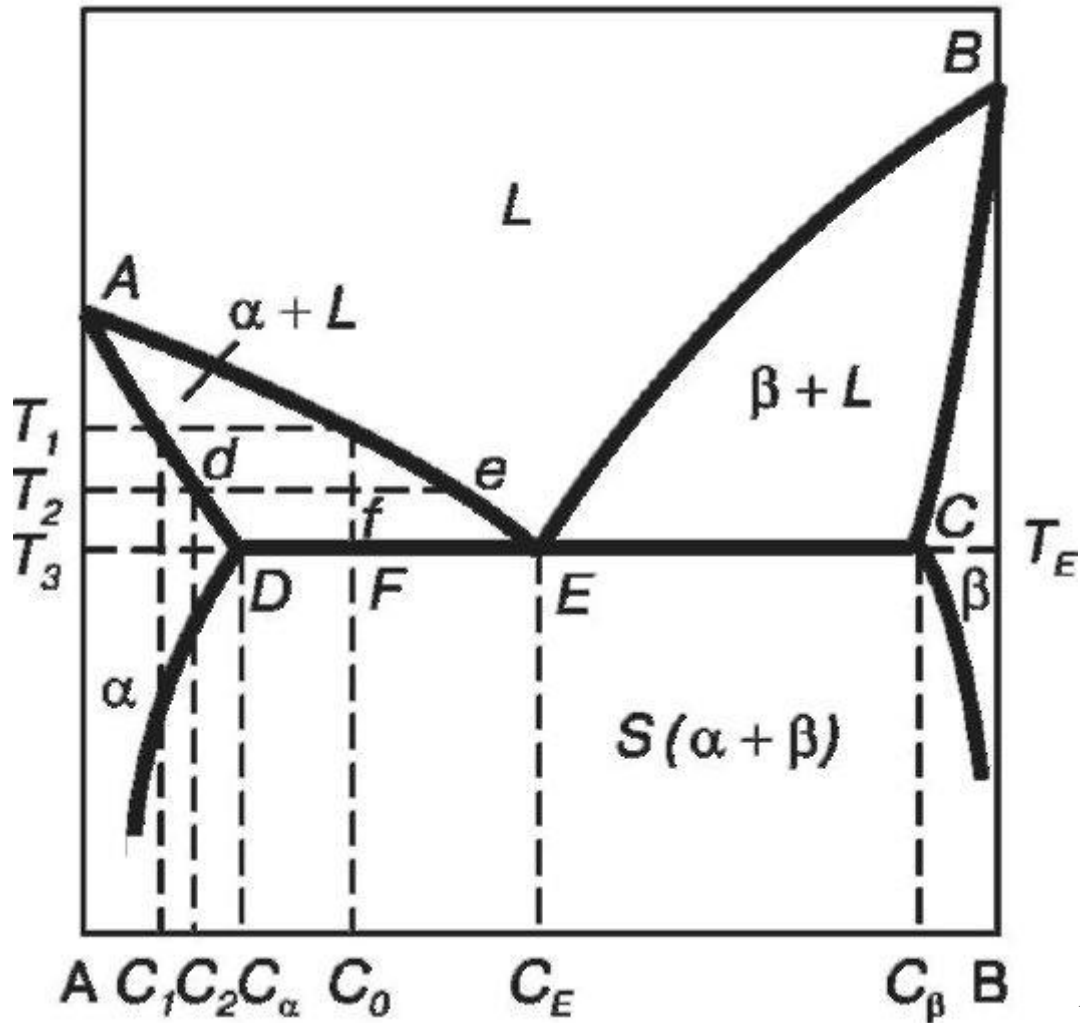


Рис.

7.3. Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком виде и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

Полное отсутствие растворимости в твердом состоянии, как известно, невозможно. Однако в некоторых системах взаимная растворимость настолько мала, что ею вполне можно пренебречь. Значительно чаще взаимная растворимость компонентов раствора в твердом состоянии достаточно высока, и в присутствии растворенных атомов заметно влияет на свойства фазы растворителя. Такие компоненты могут образовывать эвтектическую систему с ограниченной растворимостью в твердом состоянии (рис. 7.3.).

В отличие от диаграммы с отсутствием растворимости эти диаграммы характеризуются тем, что в равновесии с жидкостью и между собой находятся не кристаллы чистых компонентов A и B, а твердые растворы и на их основе. Кроме того, на диаграммах с ограниченной растворимостью имеются более или

менее широкие области стабильности однофазных твердых растворов (α - и β -растворов).

Таким образом, фазовая диаграмма системы, компоненты которой в жидком виде смешиваются в любых соотношениях, а в твердом виде обладают ограниченной растворимостью, содержит шесть областей. Верхнюю, ограниченную снизу линией ликвидуса, - L область жидкого гомогенного раствора. Нижнюю, ограниченную линией солидуса, - S область, которой соответствуют двухфазные состояния (смесь твердого α -раствора и β -твердого раствора). Область жидкого раствора и твердого α -раствора: ($L + \alpha$); область жидкого раствора и твердого β -раствора: ($L + \beta$) и две однофазные твердотельные области твердых растворов - одну с α -раствором и одну с β -раствором.

Примером частичной смешиваемости твердых веществ является система серебро-медь.

§7.8. Феноменологическое описание процесса кристаллизации

В зависимости от условий охлаждения кристаллизация может протекать равновесно или неравновесно. При равновесной кристаллизации жидкость и твердое тело должны в каждый момент иметь однородный состав, определяемый пересечением изотерм с линиями солидуса и ликвидуса. Это возможно лишь в том случае, когда скорости охлаждения настолько малы, что успевают протекать все диффузионные процессы. Рассмотрим равновесную кристаллизацию.

Рассмотрим раствор состава C_0 (рис. 7.3). При температуре T_1 из жидкости состава C_0 образуются кристаллы состава C_1 , причем C_1 значительно отличается от C_0 . Следовательно, на фронте кристаллизации должно произойти такое перераспределение атомов, чтобы возникла равновесная разность концентраций $C_0 - C_1$. Этот процесс называется разделительной диффузией. Слой жидкости, расположенный вблизи растущего кристалла, обогащается компонентом B и для дальнейшего прохождения равновесной кристаллизации необходимо диффузионное (или конвекционное) выравнивание состава жидкости. Кристаллы, об-

разующиеся при температурах T_1 и T_2 , имеют различный состав C_1 и C_2 , поэтому должно существовать диффузионное выравнивание концентраций в твердой

фазе. Чтобы состав всей твердой фазы, имеющейся при температуре T_2 , был равен C_2 , необходим также диффузионный обмен между жидкостью и кристаллами, а именно: атомы компонента A должны переходить из кристаллов в жидкость, а атомы компонента B - из жидкости в кристаллы. Если все четыре типа диффузионных процессов протекают полностью, то по мере понижения температуры раствора состав жидкости изменяется по кривой AE , а состав твердой фазы по кривой AD . Дальнейший ход кристаллизации зависит от того, больше или меньше исходная концентрация расплава C_0 предельной растворимости C_a компонента B в α -фазе.

Соотношение масс твердой и жидкой фаз для некоторой температуры T в интервале кристаллизации ($T_1 > T > T_3$) определяется правилом рычага. Например, для температуры T_2 это правило дает следующий результат:

$$\frac{m_{\text{тверд}}}{m_{\text{жид}}} = \frac{fe}{df} \quad (7.5)$$

где $m_{\text{тверд}}$ и $m_{\text{жид}}$ - масса твердой и жидкой фазы соответственно.

На рис. 7.3. видно, что при концентрации исходного расплава от 0 до C_a в результате затвердевания образуется однофазный твердый раствор. Если $C_0 > C_a$, то процесс кристаллизации и конечный ее продукт гораздо сложнее. При понижении температуры от T_1 до T_E кристаллизация осуществляется описанным выше образом. Состав твердого раствора при этом приближается к C_a , т.е. к максимальной растворимости компонента B в твердой фазе. При температуре T_E существует насыщенный «первичный» твердый α -раствор и жидкость эвтектического состава C_E , распадающаяся на две твердые фазы - «вторичный» α -раствор состава C_a и раствор компонента A в B состава C_β .

Отметим, что «первичный» и «вторичный» твердые растворы являются одной фазой, следовательно при эвтектической температуре имеет место трехфазное равновесие. Конечный продукт кристаллизации жидкости эвтектического состава называют эвтектикой и в данном случае он представляет собой смесь кристаллов α - и β -растворов. Таким образом, затвердевший раствор состава C_0 имеет две структурные составляющие: избыточные (первичные) кристаллы α -фазы и эвтектику.

Относительные массы структурных составляющих можно определить по правилу рычага:

$$\frac{m_E}{m_\alpha} = \frac{FD}{EF} \quad (7.6)$$

где m_E и m_α — масса эвтектики и масса первичного раствора соответственно.

Если раствор имеет концентрацию, в точности равную C_E то, согласно диаграмме состояния, он имеет чисто эвтектическую микроструктуру. Соотношение между массами α - и β -фаз в эвтектике выражается формулой:

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{EC}{ED} \quad (7.7)$$

где m_α и m_β — масса α - и β -фаз в эвтектике соответственно.

Условия, необходимые для равновесной кристаллизации, далеко не всегда выполняются на практике. Если хотя бы один из рассмотренных диффузионных процессов не успевает пройти, то имеет место неравновесная кристаллизация. Основные отличия неравновесной кристаллизации от равновесной заключаются в следующем:

1. Образующиеся первичные кристаллы неоднородны по составу.
2. Эвтектическая структурная составляющая обнаруживается в растворах, состав которых не достигает предельной растворимости.
3. Масса эвтектической составляющей при неравновесной кристаллизации превышает массу, образующуюся при равновесной кристаллизации.
4. В конечной структуре сформировавшегося образца могут отсутствовать первичные кристаллы.

§7.9. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. В твердом состоянии ее компоненты образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно

Компоненты бинарной системы могут реагировать друг с другом, образуя твердое соединение, которое существует в равновесии с жидкостью в некотором диапазоне концентраций. Если образование соединения приводит к появлению максимума на T - x диаграмме, как показано

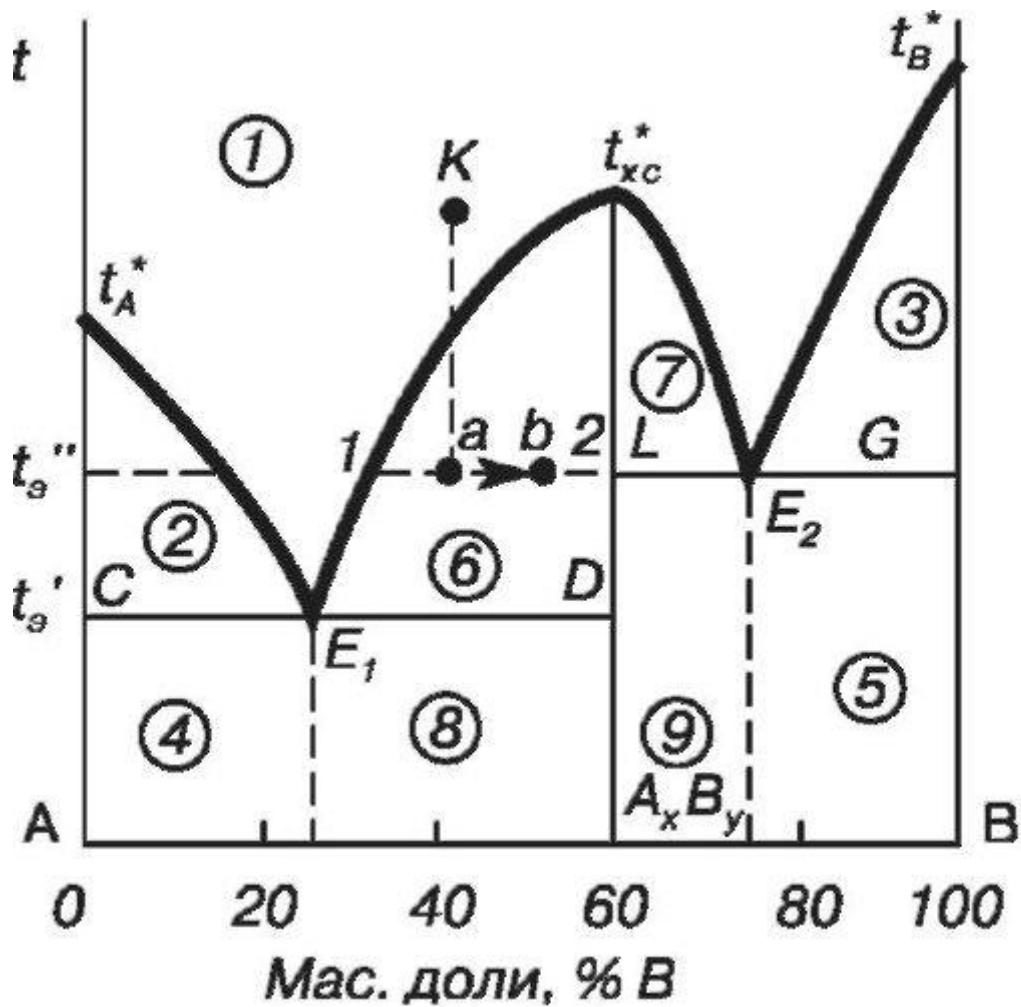


Рис.

7.4. Диаграмма состояния бинарной системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

на рис. 7.4, то говорят, что это соединение плавится конгруэнтно. Плавление называют *конгруэнтным* (от лат. *congruenter* - совпадающий), если состав жидкости совпадает с составом твердого соединения. Диаграмма состояния таких систем похожа на две помещенные рядом диаграммы уже рассмотренного типа (рис. 7.1.). Есть и отличия, кривая ликвидус имеет горизонтальную касательную (т.е. нулевой наклон) в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения A_xB_y , тогда как в

точках плавления чистых компо-

нентов наклон не равен нулю. Это

означает, что если в системе $A-B$ существует конгруэнтно плавящееся соединение A_xB_y , то добавки очень малых количеств A или B не будут понижать его температуру плавления (или температуру замерзания).

На $T-x$ диаграмме такой системы появляются два новых поля 6 и 7 - области существования кристаллов химического соединения и

расплава A и B . Образованию химического соединения соответствует максимум, характеризующий температуру плавления чистого химического соединения t_{xc}^* . Кривая $E_1 t_{xc} E_2$ выражает зависимость температуры начала кристаллизации химического соединения от состава расплава, и точки на этой кривой характеризуют системы, состоящие из кристаллов химического соединения и расплава A и B . Линия ликвидуса $t_A^* E_1 t_{xc}^* E_2 t_B^*$ имеет сложную форму. На диаграмме имеются две температуры кристаллизации эвтектики (t'_3, t''_3), которым соответствуют две эвтектические точки E_1 и E_2 . Каждая из них отражает трехфазное состояние: расплав A и B , кристаллы химического соединения и кристаллы компонента A (для точки E_1) или кристаллы компонента B (для точки E_2).

При температурах ниже линии солидуса (линии CD, LG) система находится в твердом состоянии. Поля 4, 5, 8, 9 соответствуют твердому двухфазному состоянию.

В системе, отвечающей полям 8 и 9, сосуществуют первичные кристаллы химического соединения, образующегося при медленном охлаждении, и смесь мелких «вторичных» кристаллов химического соединения и кристаллов компонента A (для области 8) и B (для области 9).

Процесс кристаллизации проанализируем на примере системы, заданной точкой K . В этом состоянии система представляет собой ненасыщенный раствор A и B . При его охлаждении до состояния, определяемого, например, точкой a , в системе произойдет изменение числа фаз (охлаждение сопровождается пересечением линии на фазовой диаграмме). Выпадают кристаллы химического соединения и, соответственно, изменяется состав расплава, поскольку состав химического соединения не равен валовому составу системы. Состав расплава при любой температуре можно найти по точке пересечения изотермы с линией ликвидуса (для состояния a - точка 1). Далее процесс кристаллизации протекает аналогично рассмотренному выше (§7.4.), с единственным отличием, заключающимся в составе эвтектики. Если при кристаллизации невзаимодействующих компонентов эвтектика содержит кристаллы A и B , то в данном примере она будет состоять из кристаллов химического соединения и кристаллов A .

Соотношение масс фаз на любой стадии кристаллизации может быть вычислено по правилу рычага. Например, для состояния a :

$$\frac{m_{x.c}}{m_{p-ра}} = \frac{1-a}{2-a} \quad (7.8)$$

Если бы кристаллизации подвергалась система с большим содержанием компонента В, то при температуре, соответствующей точке b, увеличилась бы масса кристаллов химического соединения и уменьшилась масса расплава. Увеличивается масса того компонента, в сторону которого сдвигается точка.

§7.10. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

Системы, компоненты которой обладают близкими свойствами (ионный радиус, химический состав, тип кристаллической решетки), при кристаллизации могут образовывать ряд непрерывных твердых растворов. Примером таких систем могут служить хлорид натрия - бромид натрия; хлорид натрия - хлорид серебра, золото - серебро, платина - золото и др. Их фазовые диаграммы имеют сигарообразный вид (рис. 7.5). Две линии диаграммы дают состав жидких (верхняя линия -

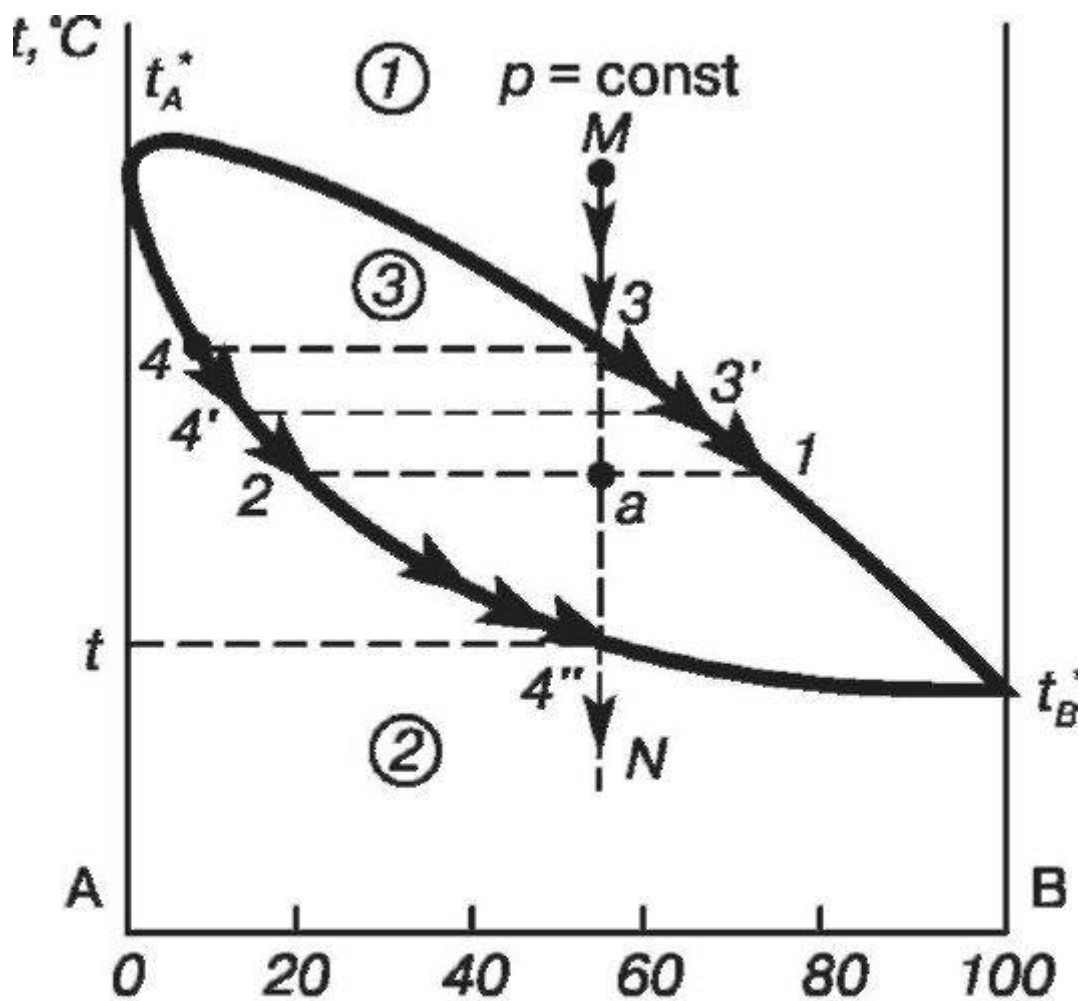


Рис. 7.5. Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

ликвидуса) и твердых (нижняя линия - солидуса) растворов, находящихся в равновесии. Линия ликвидуса выражает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от его состава. Выше линии ликвидуса плоскость 1, отражающая состояния ненасыщенного однофазного раствора; вариантность системы равна $2(C = 2 - 1 + 1 = 2)$.

Линия солидуса выражает зависимость температуры конца кристаллизации (или начала плавления твердого раствора) от состава системы. Ниже линии солидуса (поле 2) состояния однофазного твердого раствора. Кривые ликвидуса и солидуса сходятся в точках t^* и t^{**} , соответствующих температурам плавления чистых компонентов A и B. Поле 3 внутри «сигары» соответствует двухфазным состояниям, в которых сосуществуют твердый и жидкий растворы ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). Состав растворов определяется точками пресечения изотермы с линиями ликвидуса (состав жидкой фазы) и солидуса (состав твердой фазы). Например,

для состояния a состав жидкого раствора определяется абсциссой точки 1, а твердого - абсциссой точки 2 (рис. 7.5). При анализе сигарообразных диаграмм полезно помнить, что жидкая фаза богаче тем компонентом смеси, который имеет более низкую температуру плавления.

Феноменологию кристаллизации рассмотрим на примере охлаждения расплава, содержащего 55% компонента B (точка M на рис. 7.5). При медленном охлаждении расплава кристаллизация начнется с выпадения первичных кристаллов твердого раствора при температуре, соответствующей точке 3. На фазовой диаграмме при этой температуре достигается линия сосуществования фаз, число фаз в системе изменяется, а в ее свойствах происходит скачек (принцип непрерывности), поэтому на кривой охлаждения должен появиться излом (рис. 7.6. точка 2). Характер излома следует из особенностей фазового перехода.

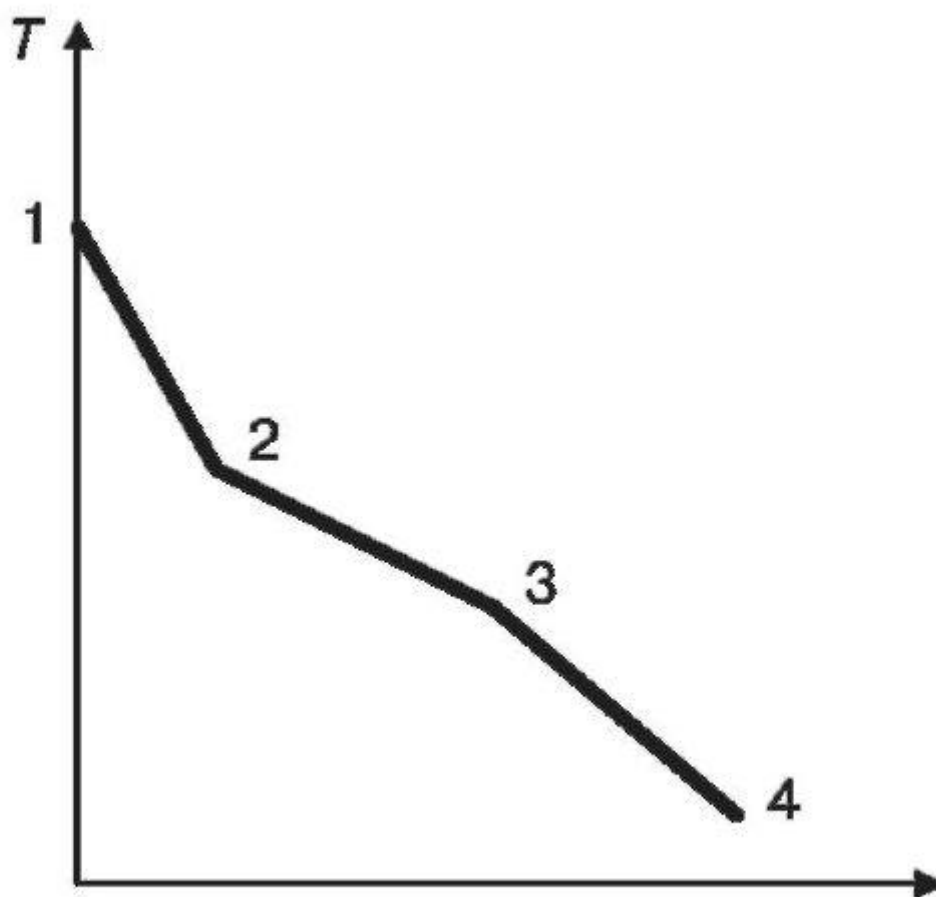


Рис. 7.6. Кривая охлаждения расплава, компоненты которого образуют непрерывный ряд твердых растворов

Первичные кристаллы имеют состав отличный от валового, и их выпадение изменяет состав жидкой фазы, поэтому несмотря на то, что при кристаллизации выделяется тепло, температура системы продолжит уменьшаться, хотя и с меньшей скоростью (участок 2-3 на кривой охлаждения). Каждой новой температуре соответствует свое равновесие и кристаллы, бывшие равновесные при одной температуре, становятся неравновесными при другой. Равновесный состав жидкого раствора меняется по линии ликвидуса (точки 3, 3', 1 на рис. 7.5), а твердого - по линии солидуса (точки 4, 4', 2). Чтобы обеспечить равновесное охлаждение, процесс необходимо проводить очень медленно, чтобы успевали протекать все диффузионные процессы, в том числе и перекристаллизация «первичных кристаллов».

Равновесие в твердых растворах достигается медленно. Требуется длительное время, особенно при низких температурах, чтобы изменение концентрации на поверхности повлияло на концентрацию в точке, находящейся внутри твердого раствора. В противном случае после завершения кристаллизации получается образец неоднородный и неравновесный по составу. Однако многие свойства конструктивных материалов и лекарственных форм зависят от присутствия в них твердых растворов. Закалка и отпуск стали происходят благодаря наличию твердых растворов углерода в различных соединениях железа с углеродом. Твердый раствор, устойчивый при высокой температуре, прочен; чтобы сохранить эту прочность, выбирают соответствующие состав и температуру, руководствуясь фазовой температурой, и затем быстро погружают сталь в масло или воду с таким расчетом, чтобы твердый раствор, устойчивый при низкой температуре, не успевал образоваться. Последующее нагревание стали до температуры несколько ниже первоначальной создаст благоприятную возможность для частичного превращения стали в более ковкий твердый раствор, устойчивый при этой более низкой температуре. Таким путем можно получать сталь различной степени твердости.

При температуре t на диаграмме вновь достигается линия, поэтому можно предсказать, что при этой температуре вновь происходит изменение числа фаз в системе, а кривая охлаждения испытывает излом (точка 3). В этой точке заканчивается фазовый переход «жидкое - твердое», прекращается выделение тепла кристаллизации и скорость охлаждения вновь возрастает. Участок 3-4 соответствует охлаждению твердого раствора.

Соотношение масс фаз при любой температуре рассчитывается по правилу рычага. Например, для состояния a соотношение масс определяется уравнением:

$$\frac{m_{т.р}}{m_{ж.р}} = \frac{1-a}{2-a} \quad (7.9)$$

где $m_{ж.р}$, $m_{т.р}$ — массы жидкого и твердого раствора соответственно.

§7.11. Равновесие жидкость-жидкость. Ограниченно растворимые жидкости

Ограниченно растворимыми называют жидкости, растворимость которых зависит от условий растворения. В пределах одних концентраций и температур они образуют гомогенную систему; в пределах других концентраций и температур система становится гетерогенной.

Различают по характеру зависимости взаимной растворимости от температуры:

1. Жидкости с верхней критической температурой растворения.
2. Жидкости с нижней критической температурой растворения.
3. Жидкости с нижней и верхней критическими температурами растворения.
4. Жидкости без критических температур растворения.

Изучение взаимной растворимости проводят с помощью T - x диаграмм при $p = const$. Диаграммы позволяют определить составы лекарственных форм, не расслаивающихся при хранении.

Ограниченно растворимые жидкости с верхней критической температурой растворения (фенол-вода, анилин-вода). Прибавляя анилин (компонент B) к воде (компонент A) небольшими порциями при температуре t и тщательно встряхивая, можно наблюдать, как прозрачная

жидкость при некотором составе $x_B = x_1$ помутнеет (рис. 7.7 а). Помутнение связано с расслоением раствора. Его концентрация становится столь высокой, что системе энергетически выгоднее теперь иметь вместо одного раствора - два. Мелкие капельки второго раствора, как раз и вызывают помутнение жидкости. Если дать жидкости отстояться, то появятся два слоя, каждый из которых представляет собой насыщенный раствор. Состав растворов определяется условием теплового фазового равновесия по точкам пересечения изотермы с ветвями диаграммы состояния. Например, при температуре t в равновесии будут находиться фазы с составом $x_B = x_1$ и $x_B = x_2$.

Дальнейшее добавление анилина не изменяет концентраций фаз, но изменяет их количественное соотношение. Вначале количество раствора с концентрацией $x_B = x_2$ незначительно, но по мере добавления новых порций оно возрастает и одновременно уменьшается количество раствора с концентрацией $x_B = x_1$. Соотношение масс фаз рассчитывается по правилу рычага. Например, система с валовым составом x_4 при температуре t характеризуется отношением масс:

$$\frac{m_{x_2}}{m_{x_1}} = \frac{1-N}{2-N} \quad (7.10)$$

где m_{x_1} , m_{x_2} — массы растворов с концентрацией x_1 и x_2 соответственно.

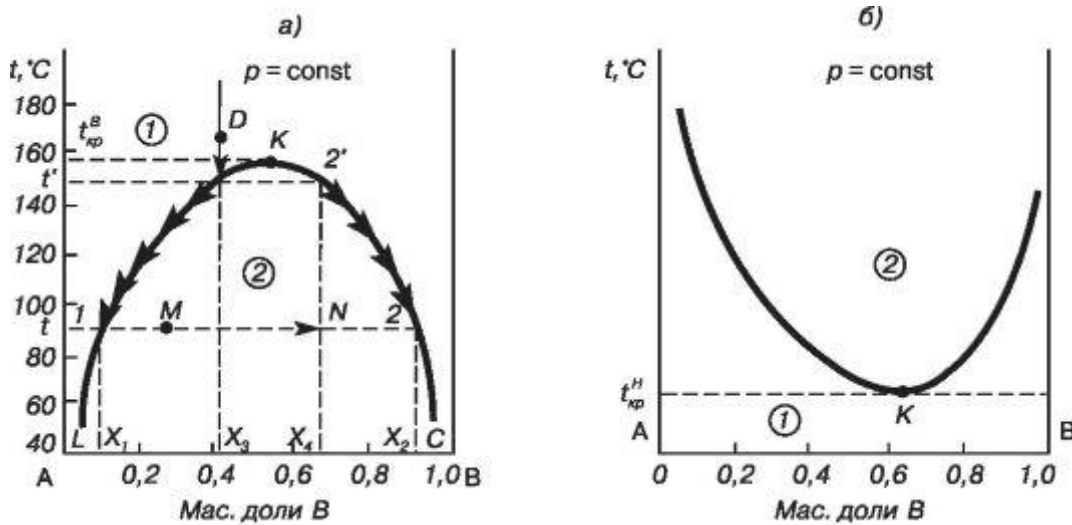


Рис.

7.7. Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей с критической температурой растворения *a* - верхней; *б* - нижней

Если продолжать добавление анилина, то в какой-то момент один из слоев пропадет, система вновь станет прозрачной и однофазной. Это произойдет тогда, когда валовой состав системы будет удовлетворять неравенству $x_B > x_2$. С этого момента снова наблюдается неограниченная взаимная растворимость жидкостей (область составов $x_B > x_2$).

Таким образом, в интервале составов от x_1 до x_2 , при температуре t в системе сосуществуют два насыщенных раствора постоянного состава. С увеличением температуры взаимная растворимость компонентов растет и область гетерогенного состояния уменьшается (при температуре f она определяется от x_3 до x_4). Температура, выше которой наступает неограниченная взаимная растворимость компонентов, получила название *верхней критической температуры растворения* (точка K), а температура, соответствующая появлению (или исчезновению) второй фазы, - *температуры гетерогенизации* (или *гомогенизации*) раствора данного состава. Таким образом,

кривая LKC показывает зависимость температуры гомогенизации (гетерогенизации) растворов от их состава. Ветвь LK характеризует зависимость растворимости анилина в воде, а KC - воды в анилине от температуры. Любая точка на кривой LKC отражает составы насыщенных растворов. Выше кривой - поле I гомогенного состояния системы; слева - ненасыщенный раствор анилина в воде, справа - воды в анилине. Система в этих состояниях бивариантна ($C = 2 - 1 + 1 = 2$), т.е. можно произвольно изменять температуру и состав системы, не изменяя при этом числа и природы фаз; или иначе - необходимо задать два параметра, чтобы однозначно описать состояние системы, находящейся в этом поле.

Область под кривой LKC отвечает двухфазному моновариантному состоянию системы ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), т.е. равновесное состояние из двух насыщенных растворов определенных составов возможно при строго заданной температуре. Например, точка M отражает валовой состав системы. В этом случае система в равновесном состоянии двухфазна; составы фаз находятся на пересечении изотермы, проведенной через точку M до пересечения с кривыми растворимости. Точка 1 характеризует состав насыщенного раствора анилина в воде ($x_B = 0.1$), точка 2 - воды в анилине ($x_B = 0.95$). Будем далее первый слой называть водным слоем, а второй - анилиновым.

При изотермическом изменении валового состава системы, что соответствует перемещению фигуративной точки M в N , в системе увеличивается масса анилинового слоя и уменьшается водного. Полезно за-

помнить: увеличивается содержание того компонента, в сторону которого сдвигается фигуративная точка. Составы насыщенных растворов при этом не меняются.

Процесс расслоения феноменологически рассмотрим на примере охлаждения ненасыщенного раствора анилина в воде состава $x_B = x_3$ заданного точкой D . При его охлаждении до температуры f образуется анилиновый слой раствора с составом $x_B = x_4$ (точка 2'), который обогащен анилином по сравнению с водным слоем. Следовательно, водный слой при дальнейшем охлаждении обогащается водой и его состав изменяется по кривой LK , а состав анилинового слоя - по кривой KC вниз по направлению стрелок на рис. 7.7 а.

Ограниченно растворимые жидкости с нижней критической температурой растворения (триэтиламин - вода, диэтиламин - вода).

У жидкостей данного типа взаимная растворимость компонентов A и B растёт с уменьшением температуры и чуть ниже критической температуры растворения наступает неограниченная растворимость (рис. 7.7 б). Смысл полей, линий, точек и феноменология описания процессов гетерогенизации и гомогенизации аналогичны первому типу диаграмм.

Ограниченно растворимые жидкости с верхней и нижней критическими температурами растворения (никотин - вода, глицерин - гваякол). У жидкостей этого типа наименьшая взаимная растворимость при температуре t (рис. 7.8. а), затем растворимость растёт и при увеличении и при

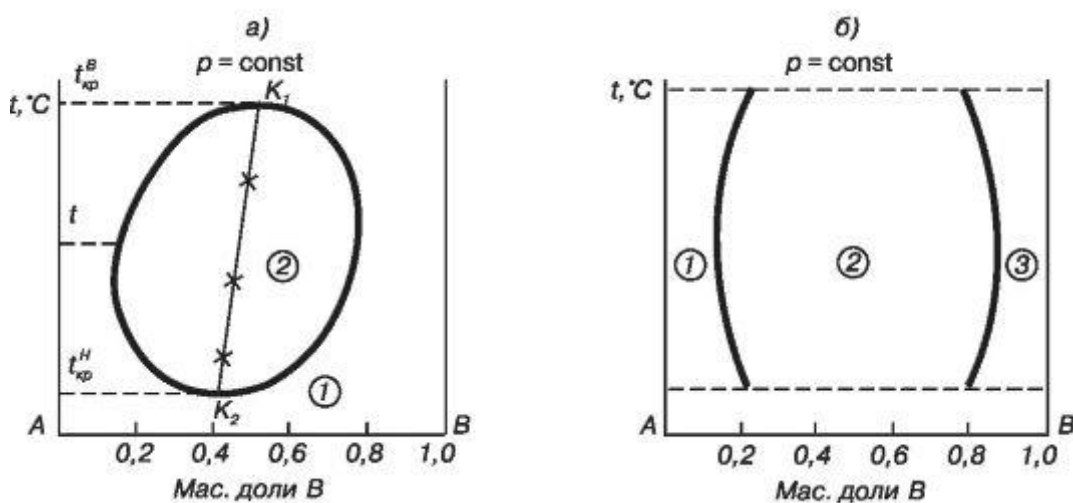


Рис.

7.8. Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей: a - с верхней и нижней температурой растворения; b - без критических температур растворения уменьшения температуры. Для них характерны две критические температуры. Выше $t_{крB}$ и ниже наступает неограниченная растворимость компонентов друг в друге. Смысл полей, линий, точек и феноменология описания процессов гетерогенизации и гомогенизации аналогичны рассмотренному в диаграммах первого типа.

Ограниченно растворимые жидкости без критических температур растворения (эфир - вода). Примером жидкостей данного типа может быть смесь этилового эфира с водой. При температуре -3.8°C насыщенный раствор эфира в воде замерзает и ниже этой температуры существует раствор, содержащий 1 мас. долю, % воды в эфире. При температуре 20°C эфирный слой содержит 2 мас. доли, % воды. Выше этой температуры эфир испаряется и может существовать только водный раствор эфира.

Таким образом, критические температуры смешения достичь не удастся и кривая остается незамкнутой (рис. 7.8 б). Смысл полей, линий, точек и

феноменология описания процессов гетерогенизации и гомогенизации аналогичны примерам, рассмотренным для первого типа диаграмм.

§7.12. Равновесие жидкость-пар. Взаимно растворимые жидкости

Жидкости, которые могут растворяться друг в друге в любых соотношениях, называют неограниченно растворимыми. От состава раствора зависят его температура кипения, состав паровой фазы и давление насыщенных паров. Характер зависимости давления насыщенных паров от состава позволил неограниченно растворимые жидкости разделить на три типа: 1) идеальные, подчиняющиеся закону Рауля; 2) с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля, но без максимума или минимума на зависимости давления насыщенного пара от состава; 3) с максимумом или минимумом на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора. Неограниченно растворимые жидкости, подчиняющиеся закону Рауля. T - x - и p - x -диаграммы. Первый закон Гиббса-Коновалова. Идеальные растворы (глава 3) образуются из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению и химическому составу (бензол-тололул, диб- ромэтилен-дибромпропилен и др.). Парциальное давление насыщенного пара любого их компонента и общее давление пара над раствором

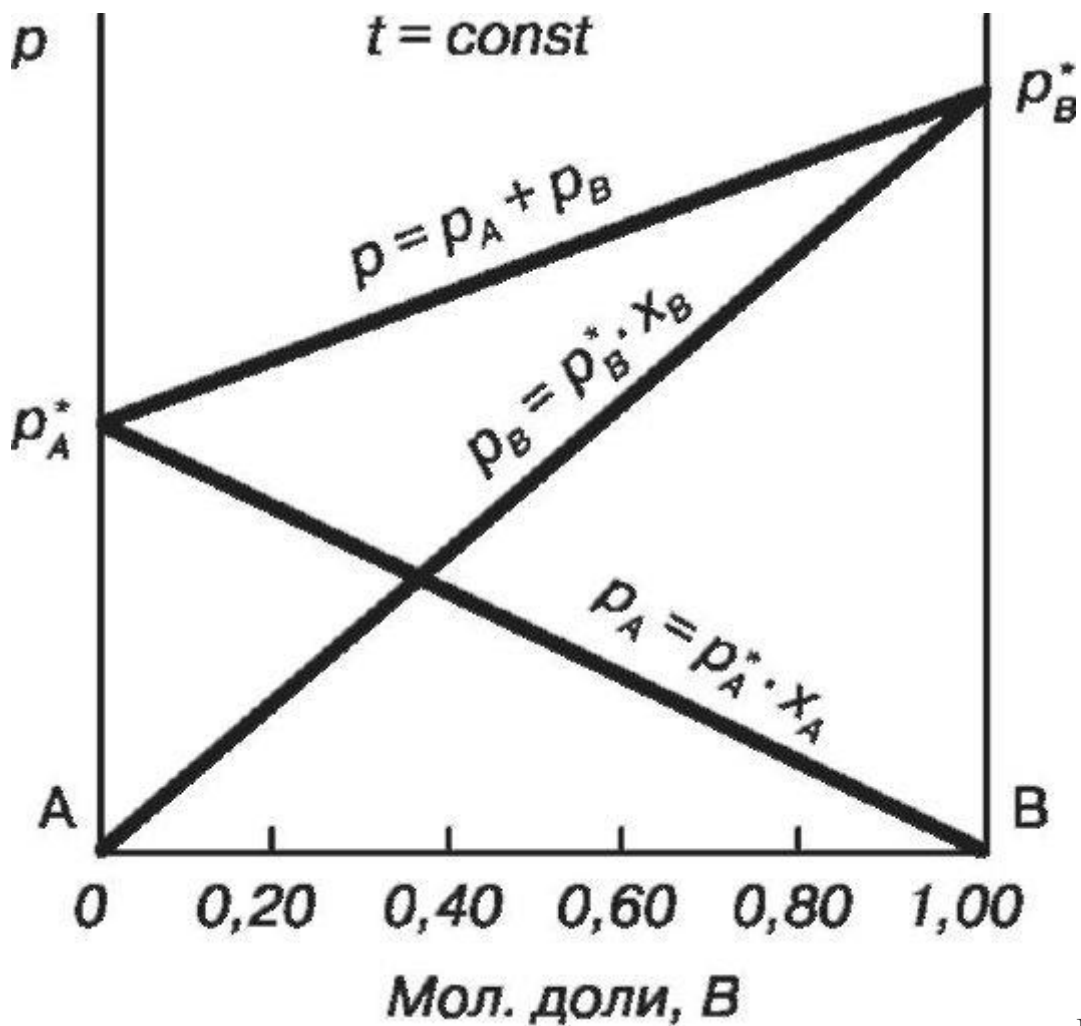


Рис.

7.9. Зависимость общего

и парциального давления пара идеально

бинарного раствора от состава

в соответствии с законом Рауля (§3.4.) линейно зависят от состава раствора (рис. 7.9).

Линии парциальных давлений компонентов выходят из начала координат и оканчиваются в точках p_A^* и p_B^* , отвечающих давлению пара компонента в чистом виде. Например, согласно закону Рауля, $p_A = p_A^* X_A$, при $X_A = 1$ (чистый компонент А) $p_A = p_A^*$; при $X_A = 0$ (чистый компонент В) $p_A = 0$. Зависимость общего давления над раствором от его состава, согласно закону Рауля, выражается уравнением:

$$p = p_A + p_B = p_A^* X_A + p_B^* X_B \quad (7.11)$$

При $X_A = 1, X_B = 0$ $p = p_A^*$, а при $X_B = 1, X_A = 0$ $p = p_B^*$. Если раствор образован из двух летучих жидкостей, то пар находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента. В общем

случае состав пара отличается от состава жидкого раствора, из которого он получен. Состав паровой фазы легко установить, зная состав жидкой фазы, если пар, представляющий собой смесь идеальных газов, находится в равновесии с идеальным раствором. Общее давление пара над таким раствором p удовлетворяет закону Рауля (7.11) и закону Дальтона:

$$p = p_A + p_B = p x_A + p x_B \quad (7.12)$$

где X_i и x_i — мольная доля i -го компонента в жидкой и паровой фазе соответственно.

Приравнивая (7.11) и (7.12), получим

$$\begin{pmatrix} x_A \\ x_B \end{pmatrix}_{\text{пар}} = \begin{pmatrix} X_A \\ X_B \end{pmatrix} \frac{p_A^*}{p_B^*} \quad (7.13)$$

Уравнение

(7.13) показывает, что только при $p_A^* = p_B^*$ состав пара одинаков с составом жидкого раствора. Во всех остальных случаях, даже для идеального раствора, состав пара отличается от состава идеального раствора. Изучая соотношения между равновесными составами жидкости и пара, М.И. Коновалов (1881) сформулировал два закона, которые впоследствии теоретически обосновал Гиббс. Из первого непосредственно следует вывод о неодинаковом содержании данного компонента в паре и равновесном с ним растворе. Первый закон Гиббса-Коновалова гласит:

Пар обогащен тем компонентом, добавление которого понижает его температуру кипения.

Для изучения равновесий пар - жидкий раствор применяют два типа фазовых диаграмм: p - x -диаграммы ($T = \text{const}$) и T - x -диаграммы ($p = \text{const}$). Последний тип диаграмм иногда называют *диаграммами кипения* (рис. 7.10.).

Диаграммы кипения имеют вид (сигарообразный), подобный диаграммам состояния бинарных систем, компоненты которой смешиваются неограниченно в твердом и в жидком виде (рис. 7.5). Причина очевидна. Диаграмма кипения также отражает бинарную систему, компоненты которой неограниченно смешиваются в двух агрегатных состояниях.

Диаграмма кипения, так же как и диаграмма (рис. 7.5), содержит две линии. Верхняя линия (линия пара) выражает зависимость температуры конденсации пара от его состава; нижняя (линия жидкости) - зависимость температуры кипения жидкого раствора от его состава. Диаграмма двумя линиями разделена на три поля. Поле 1 - об-

ласть существования пара

($C = 2 - 1 + 1 = 2$); поле 2 - область существования жидкости ($C = 2 - 1 + 1 = 2$). В этих областях система однофазна и имеет по две степени свободы, т.е. для однозначного описания состояния

требуется минимум два параметра или, с точки зрения другого понимания числа степеней свобо-

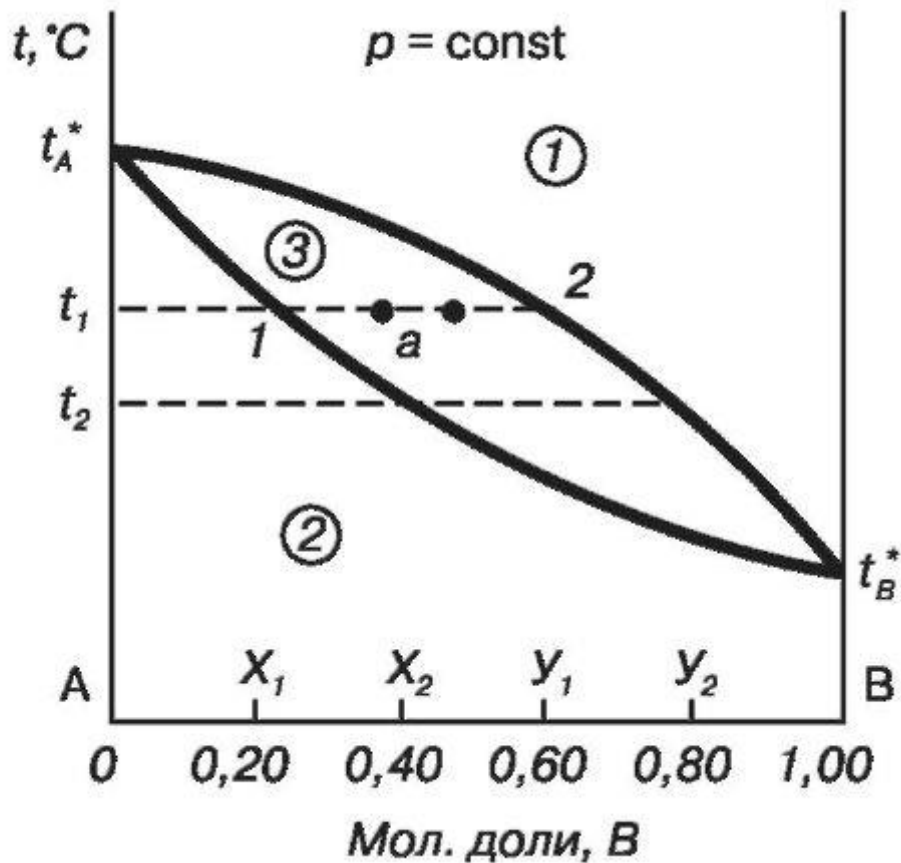


Рис.

7.10. Диаграмма кипения идеального бинарного раствора

ды, это означает, что, не нарушая числа и природы фаз, можно изменять два параметра - температуру и состав. Поле 3 характеризует двухфазные состояния системы (пар и жидкость) с одной степенью свободы ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Однозначное описание требует только одного параметра. Каждой температуре кипения соответствуют определенные составы жидкой и паровой фазы. Любая фигуративная точка в поле 3 (например, точка a) отражает валовой (общий состав) системы. Чтобы найти составы фаз, необходимо воспользоваться тепловым условием фазового равновесия. Провести через точку изотерму. Тогда точка пересечения изотермы с линией пара даст состав паровой фазы, а точка пересечения изотермы с линией жидкости - состав жидкого раствора. На рис.

7.10 пар оказывается обогащенным компонентом В, как и предсказывается первым законом Гиббса-Коновалова. Соотношение масс фаз рассчитывается на основе правила рычага. Например, для точки a :

$$\frac{m_{\text{пара}}}{m_{\text{жидкости}}} = \frac{1-a}{2-a} \quad (7.14)$$

Полезно запомнить, что при изотермическом изменении валового состава, растет масса того компонента, в сторону которого сдвигается фигуративная точка.

T - x диаграммы строят по найденным в эксперименте температурам кипения растворов разного состава, используя уравнение (7.13) и условие теплового равновесия фаз.

Феноменологию испарения жидкости рассмотрим на примере раствора с концентрацией $X_B = 0.5$ (рис. 7.11, точка М).

Рассмотрим процесс нагревания раствора без отбора пара при постоянном давлении. Жидкость закипает при температуре t_1 , образуя пар, состав которого определяется точкой 2. Пар, в сравнении с жидкостью, обогащен компонентом В ($x_B = 0.92$). В процессе кипения оставшаяся жидкость обогащается компонентом А и ее температура кипения повышается

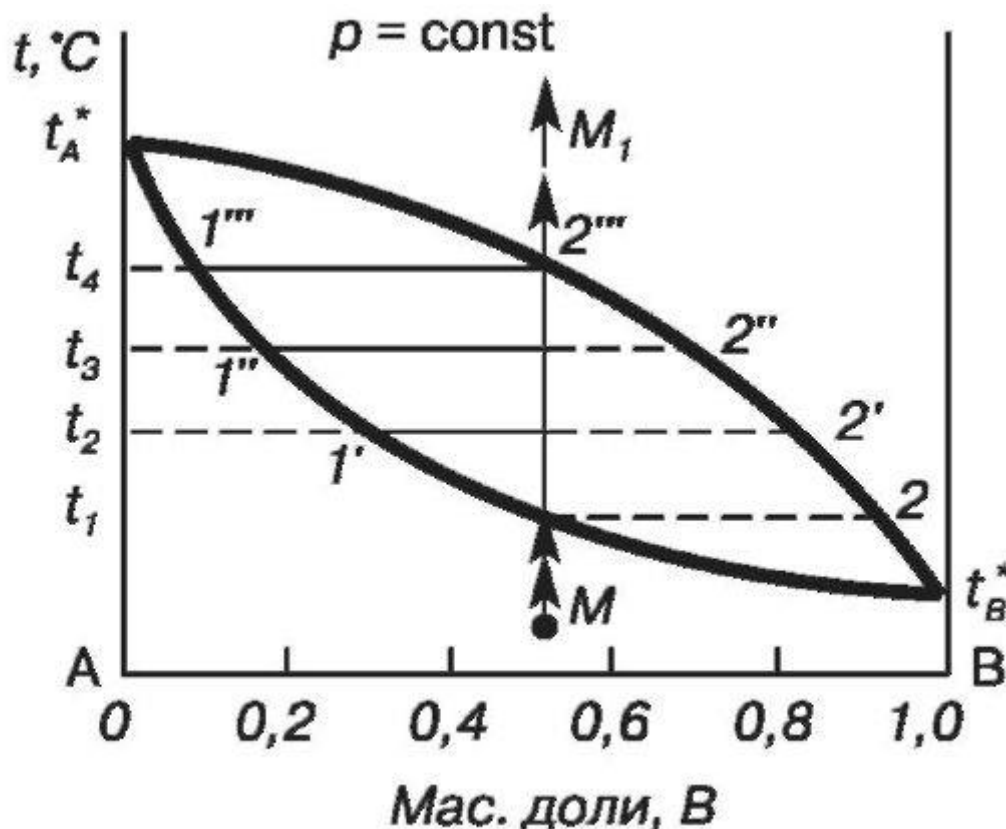


Рис.

7.11. Анализ диаграммы кипения идеальной бинарной системы

(t_2, t_3, t_4). При каждой температуре кипения последующая порция пара содержит меньше компонента В, чем предыдущая, $x_B''' < x_B'' < x_B' < x_B$. По мере кипения жидкость испаряется и ее количество уменьшается. Согласно правилу рычага, пунктирные отрезки изотермы внутри двухфазной области, характеризуют массу жидкой фазы, а сплошные - массу паровой фазы. При температуре t_4 состав паровой фазы становится равным составу исходной жидкости, т.е. вся жидкость испаряется. При дальнейшем нагревании происходит нагрев паровой фазы, что соответствует перемещению фигуративной точки вверх (точка M_1).

Наряду с диаграммами кипения для анализа бинарных систем используют p - x -диаграммы: зависимости общего давления от состава раствора. На рис. 7.12 представлена такая диаграмма для системы бен-зол-толуол. Верхняя линия называется линией жидкости. Она представляет собой зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от его состава (то же, что на рис. 7.9). Нижняя линия называется линией пара. Она представляет зависимость общего давления пара от состава пара. Линия пара дает те давления, при которых пар данного состава начинает конденсироваться. При давлениях и составе, соответствующих точкам выше заштрихованной области, система представляет собой жидкость, а ниже этой области - пар. В заштрихованной области система состоит из жидкости и пара. Горизонтальные линии в заштрихованной области (их называют *линиями связи*) соединяют крайние точки, соответствующие составу жидкости и равновесного с ней пара.

Неограниченно растворимые жидкости с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля, но без максимумов и минимумов на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора.

Большинство растворов проявляют отклонения от закона

Рауля, которые могут быть как положительными, так и отрица-

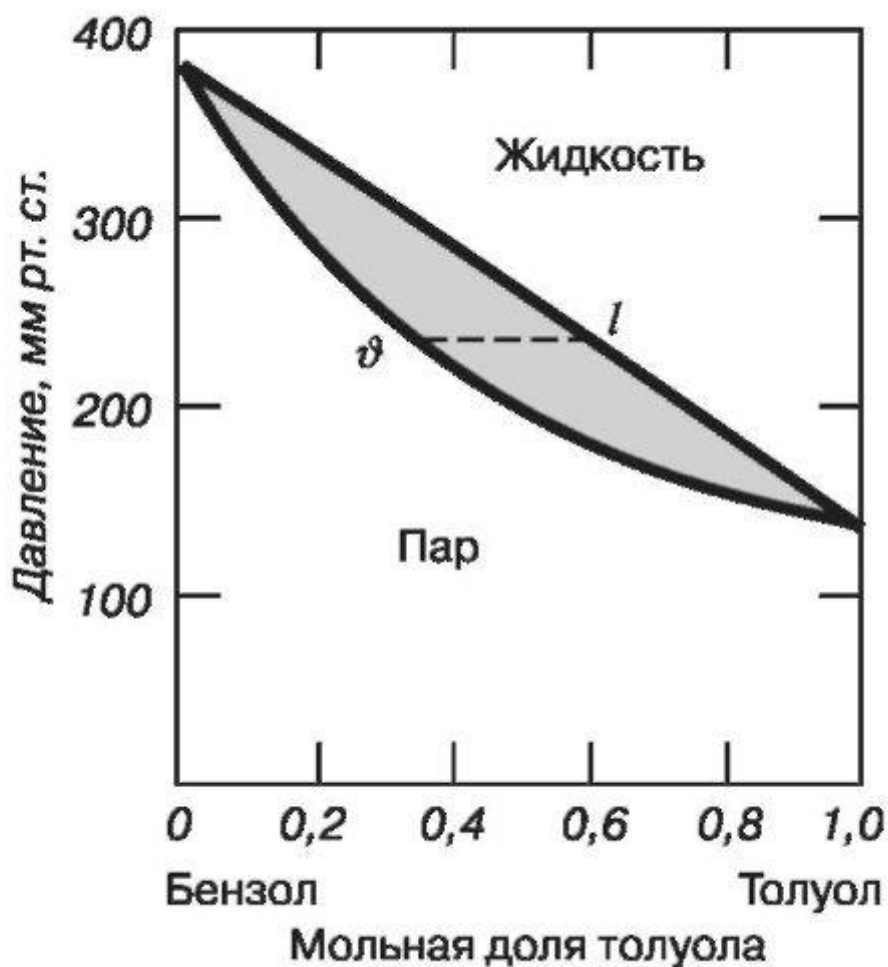


Рис.

7.12. p-x-диаграмма системы бензол-толуол при 60°C

тельными (§3.7). Для большинства растворов характерны положительные отклонения (ацетон - бензол, ацетон - вода, бензол - тетрагидрид углерода и др). Значительно реже встречаются растворы с отрицательными отклонениями (например, эфир - хлороформ). На рис. 7.13 а, б представлены T -x диаграммы систем с отклонениями от закона Рауля. Левый (рис. 7.13 а) соответствует системам с положительными отклонениями. В них давление насыщенного пара выше, чем предписывается законом Рауля, поэтому они закипают при более низких температурах, чем идеальные растворы, и их T -x диаграмма оказывается выгнутой вниз. В растворах с отрицательными отклонениями (рис. 7.13 б) все наоборот: давление ниже, температура кипения выше, как следствие - выгиб вверх.

Физический смысл полей, линий, точек и правила чтения диаграмм аналогичен рассмотренному ранее.

Неограниченно растворимые жидкости, не подчиняющиеся закону Рауля, с положительными или отрицательными отклонениями и с максимумом или

минимумом на кривой зависимости давления насыщенного пара от состава раствора. Второй закон Гиббса-Коновалова. Некоторые системы имеют отклонения от закона Рауля, вызывающие появление точек экстремумов на кривой зависимости общего давления от состава, как, например, это имеет место в системе ацетон-хлороформ (рис. 7.14) или в системе хлороформ-сероуглерод (7.15). Точкам экстремумов соответст-

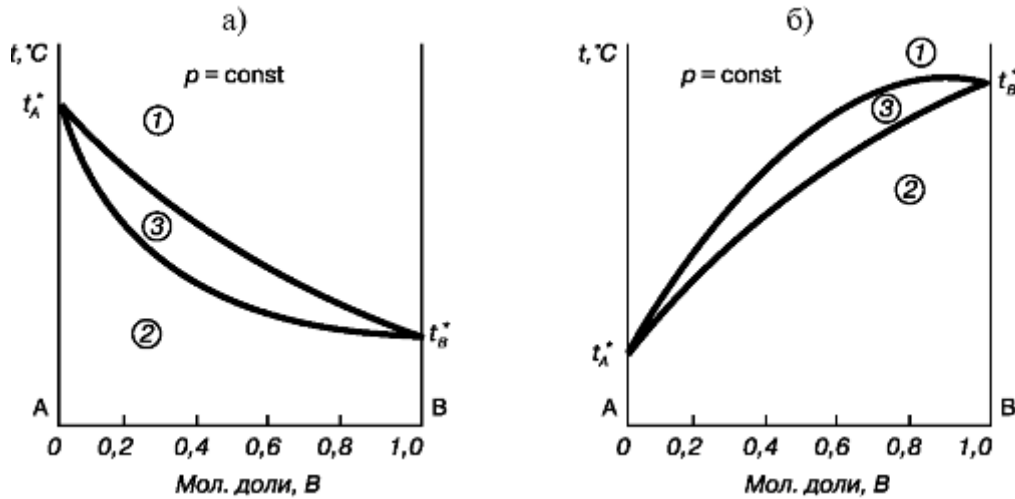


Рис.

7.13. Диаграмма состояния бинарной системы с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля

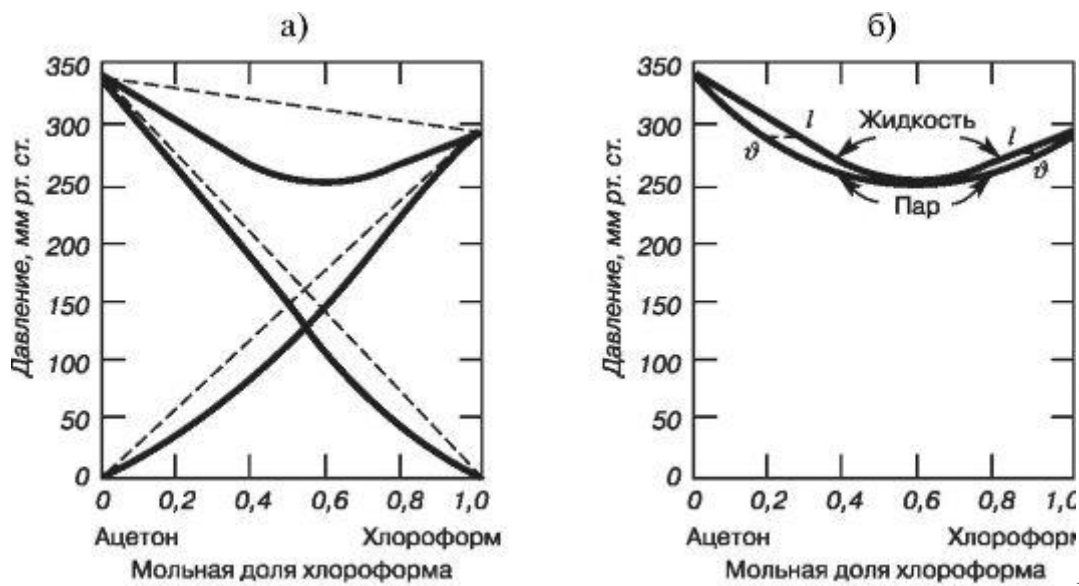
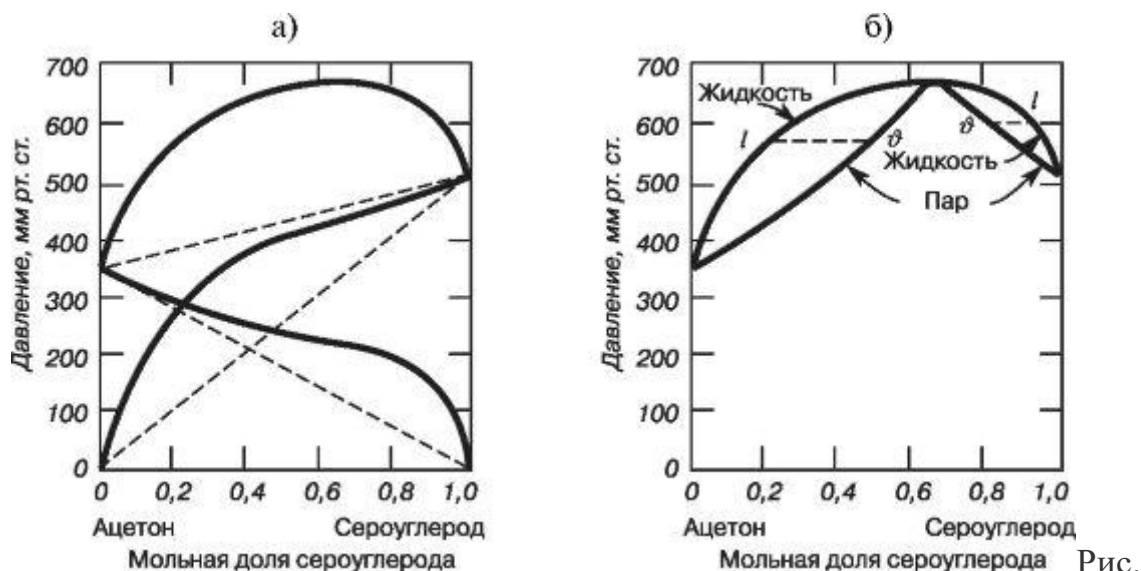


Рис.

7.14. Зависимость парциального и общего давления от концентрации (а) и p -диаграмма (б) системы ацетон-хлороформ.

Пунктиром показаны значения парциальных давлений и общего давления, рассчитанные по закону Рауля



7.15. Зависимость парциального и общего давления от концентрации (а) и p -диаграмма (б) системы ацетон-сероуглерод.

Пунктиром показаны значения парциальных давлений и общего давления, рассчитанные по закону Рауля

вуют растворы, получившие название - *азеотропных смесей*. Образование азеотропов наблюдается не только в системах со значительными отклонениями от закона Рауля (рис. 7.14, 7.15), но и у смесей с незначительными отклонениями, когда компоненты раствора имеют почти одинаковое давление пара ($pA^* = pB^*$). Незначительные отклонения от идеальности приводят к появлению экстремума, лежащего в средней части диаграммы. Чем больше различие между pA^* и pB^* , тем больше положение экстремума сдвинуто в сторону одного из компонентов системы: при максимуме на кривой давления пара - в сторону более летучего компонента, при минимуме - в сторону менее летучего компонента.

Экстремумам на p - x диаграммах соответствуют экстремумы на диаграммах кипения (рис. 7.16). Причем полезно запомнить: азеотропной смеси с максимумом на p - x диаграмме соответствует минимум на T - x диаграмме и наоборот - минимуму на p - x диаграмме соответствует максимум на диаграмме кипения.

Неидеальные растворы с азеотропными смесями удовлетворяют *второму закону Гиббса-Коновалова*:

Точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара.

Азеотропный раствор кипит при постоянной температуре (при условии постоянства внешнего давления) без изменения своего состава. Однако при изменении внешнего давления меняется не только его температура кипения, но и состав, что является дополнительным свиде-

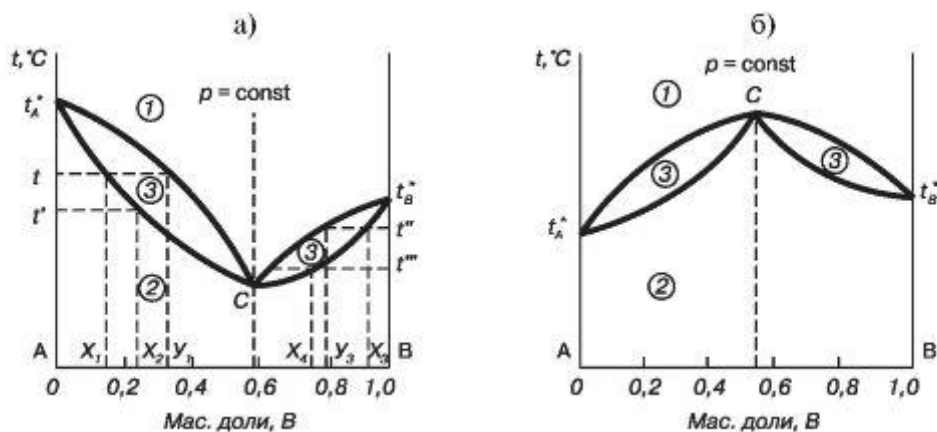


Рис.

7.16. Диаграммы кипения растворов с положительным (а) и отрицательным (б) отклонением от закона Рауля

тельством того, что азеотропная смесь не является химическим соединением. Состав азеотропной смеси с изменением давления и температуры изменяется в соответствии с *законом Вревского*. Закон Вревского гласит:

При произвольном повышении температуры или давления в системе с минимумом температуры кипения (максимумом давления пара) увеличивается содержание того компонента, парциальная молярная теплота которого больше, а в азеотропной смеси с максимумом температуры кипения (минимумом давления пара) увеличивается содержание того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

Чаще всего встречаются системы с минимальной температурой кипения азеотропных смесей. К ним относятся вода-этиловый спирт; метиловый спирт-ацетон; бензол-уксусная кислота и др.

Азеотропы с максимумом температуры кипения встречаются реже. К их числу относятся водные растворы кислот (хлороводородной, серной, муравьиной); смесь хлороформ-ацетон.

§7.13. Равновесие жидкость-пар. Взаимно несмешивающиеся жидкости

Несмешивающиеся жидкости образуют системы, в которых испарение каждой жидкости происходит независимо от присутствия другой, и давление пара каждого компонента (p_A^* и p_B^*), как и общее давление p , при данной температуре сохраняются постоянными при любых соотношениях жидкостей.

$$p = p_A^* + p_B^* \quad (7.15)$$

Температура кипения смеси из двух несмешивающихся жидкостей ниже температуры кипения чистых жидкостей, так как общее давление паров над системой p всегда выше давления паров каждого из компонентов в отдельности, а кипение, как известно, наступает при равенстве общего давления пара над жидкостью внешнему (атмосферному) давлению.

Если рассматривать паровую фазу как смесь идеальных газов, то состав пара можно определить по уравнениям:

$$x_A(\text{пар}) = \frac{p_A^*}{p_A^* + p_B^*} \quad (7.16)$$

$$x_B(\text{пар}) = \frac{p_B^*}{p_A^* + p_B^*} \quad (7.17)$$

Пар такого состава на p - x диаграмме (рис. 7.17 а) изображен фигуративной точкой С.

Диаграмма содержит четыре области: I - область, ненасыщенного (перегретого) пара; II - область из жидкого компонента А и пара, состав которого определяется точками, лежащими на кривой ac ; III - область из жидкого компонента В и пара, состав которого определяется точками, лежащими на кривой bc ; IV - область из двух жидких фаз (практически чистых компонентов).

Верхняя линия KM - называется линией жидкости. Она представляет собой зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от его состава.

Нижняя линия bca называется линией пара. Она представляет собой зависимость общего давления пара от состава пара. Линия пара дает те давления, при которых пар данного состава начинает конденсироваться. При давлениях и составе, соответствующих точкам выше линии жидкости, система представляет собой жидкость, а ниже линии пара - пар.

Если составы исходной жидкой смеси и пара совпадают (точка x_1), то при изобарном испарении вся жидкость превратится в пар того же состава, а при

конденсации такого пара образуются два жидких слоя, валовой состав которых совпадает с составом исходной смеси x_1 .

Если составы исходной смеси и пара различны, например жидкая смесь обогащена компонентом B (точка x_2), то при давлении p_1 (точка D) будут испаряться обе жидкости и образуется насыщенный пар состава x_1

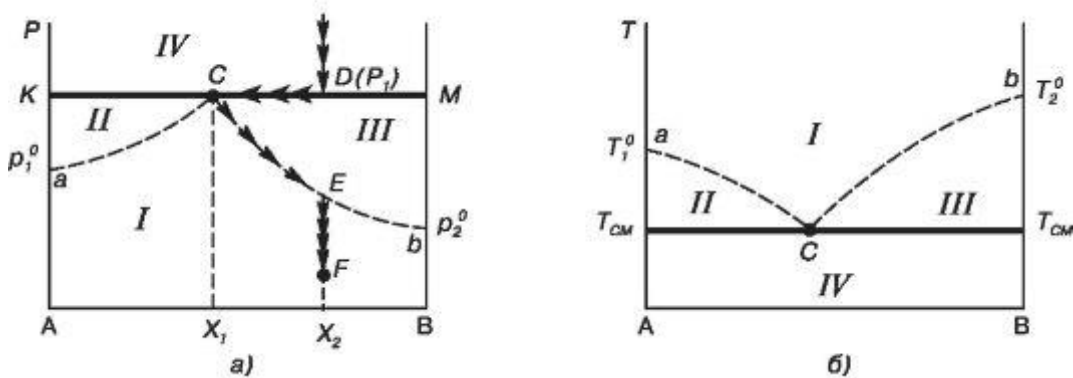


Рис.

7.17. Диаграмма состояния двух несмешивающихся жидкостей при $T = const$ (а) и $p = const$ (б)

(точка C). Когда при испарении весь компонент A перейдет в пар, останется одна жидкая фаза, представляющая собой компонент B . Дальнейшее испарение жидкого компонента B приведет к изменению состава пара от x_1 до x_2 и понижению давления (фигуративная точка E). Во всем интервале давлений от точки D до точки E пар насыщен относительно компонента B и ненасыщен относительно компонента A . Дальнейшее понижение давления до точки F приведет к тому, что пар станет ненасыщенным и относительно компонента B .

Диаграмма кипения для двух несмешивающихся жидкостей представлена на рис. 7.17 б. Диаграмма содержит четыре области: I - область, ненасыщенного (перегретого) пара; II - область из жидкого компонента A и пара, состав которого определяется точками, лежащими на кривой ac ; III - область из жидкого компонента B и пара, состав которого определяется точками, лежащими на кривой bc ; IV - область из двух жидких фаз (практически чистых компонентов).

Кривая aCb (линия пара) является линией начала конденсации пара. Точки на этой кривой отвечают составу пара. Нижняя линия - линия жидкости. Она отражает температуру начала кипения смеси $T_{см}$.

Внешний вид диаграммы кипения соответствует $T-x$ диаграмме системы эвтектического типа (см. рис. 7.1). Причина очевидна. Диаграмма кипения (7.17

б) также отражает бинарную систему, компоненты которой не смешиваются в одном агрегатном состоянии и смешиваются в другом. Внешняя аналогия позволяет использовать феноменологию кристаллизации для описания конденсации пара, а феноменологию плавления - для описания испарения.

Вопросы для самопроверки

1. Какие типы неограниченно растворимых и ограниченно растворимых жидкостей вы знаете?
2. Какими свойствами обладают азеотропные смеси?
3. Что называется эвтектикой?
4. Как изменяется температура кипения жидкости при добавлении к ней другой жидкости, с ней не смешивающейся?
5. Как изменяется температура кипения жидкости при растворении в ней малолетучего вещества?

ГЛАВА 8. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

§8.1. Закон распределения

В практической фармации чаще приходится иметь дело не с двумя, а с большим числом компонентов. Теоретический анализ таких систем связан с большими трудностями, очевидно, поэтому системы, содержащие более двух компонентов, называют многокомпонентными системами. Остановимся вкратце на тройных системах.

Если к двухфазной жидкой смеси добавить какое-нибудь вещество, оно распределится между фазами. Например, если в сосуд, содержащий четыреххлористый углерод и воду, добавить йод, то он будет перераспределяться между фазами до тех пор, пока не установится равенство его химических потенциалов в четыреххлористом углероде μ^I и в воде

μ^{II}

$$\mu^I = \mu^{II} \quad (8.1)$$

Химический потенциал i -го компонента в растворе описывается уравнением (см. §4.4):

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (8.2)$$

Подставив это уравнение в (8.1), получим:

$$\mu_i^{*I} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{*II} + RT \ln a_i^{II} \quad (8.3)$$

Здесь a_i^I и a_i^{II} - активности йода в четыреххлористом углероде и в воде соответственно.

Перепишем (8.3) в экспоненциальной форме:

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{\mu_i^{*II} - \mu_i^{*I}}{RT} \quad (8.4)$$

$$\frac{a_i^I}{a_i^{II}} = e^{\frac{\mu_i^{*II} - \mu_i^{*I}}{RT}} \quad (8.5)$$

Правая часть (8.5) является величиной постоянной, как и стандартные химические потенциалы в показателе экспоненты. Следовательно, постоянной является и левая часть уравнения. Отсюда следует вывод: Отношение равновесных активностей третьего компонента в двух взаимно не смешивающихся жидкостях при постоянной температуре есть величина постоянная, называемая термодинамической константой распределения.

$$K^0 = \frac{a_i^I}{a_i^{II}} \quad (8.6)$$

является содержанием *закона распределения*. Обратим внимание, что при его записи принято в числителе помещать активность вещества в органической фазе, а в знаменателе - активность в фазе неорганической.

Уравнение закона распределения можно записать с учетом коэффициентов активностей f_i^I :

$$K^0 = \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{f_i^I X_i^I}{f_i^{II} X_i^{II}} = \frac{f_i^I}{f_i^{II}} D \quad (8.7)$$

где D - коэффициент распределения.

Коэффициент распределения D меняется с изменением концентрации распределяемого вещества, поскольку с изменением концентрации изменяются коэффициенты активности. При $X - 0$ $f_i - 1$ и из (8.7) следует:

$$D = \frac{X_i^I}{X_i^{II}} \quad (8.8)$$

В таком виде закон распределения был впервые получен Нернстом и поэтому иногда называется *законом Нернста*. Сегодня закон Нернста стал теоретической основой ряда высокоэффективных методов разделения смесей, к числу которых, прежде всего, относятся экстракция (глава 9) и распределительная хроматография (глава 21).

§8.2. Диаграмма состояния трехкомпонентных систем

Тройные системы согласно правилу фаз имеют вариантность:

$$C = 3 - \Phi + 2 \quad (8.9)$$

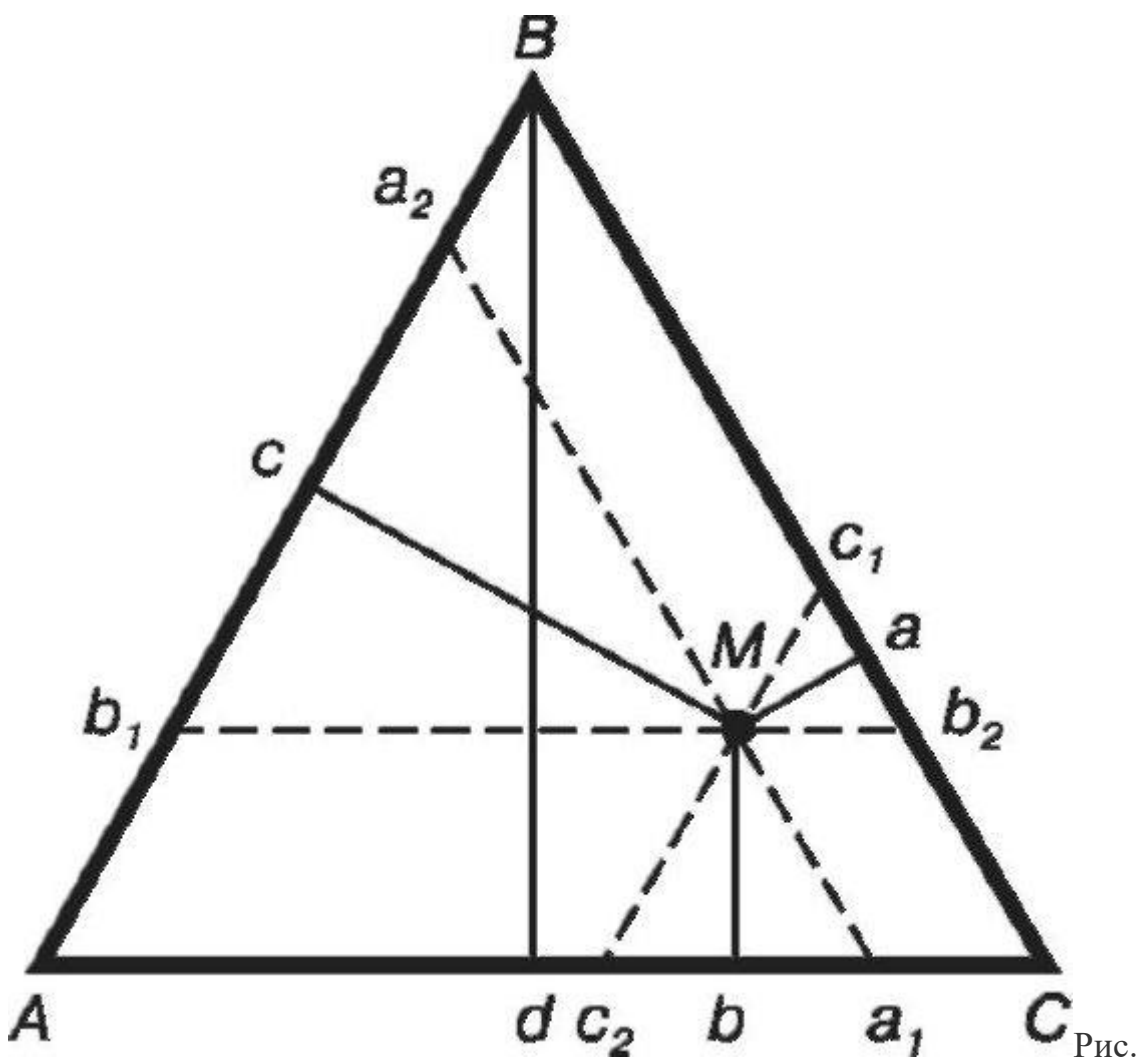
свидетельствующую, что если в системе имеется единственная фаза ($\Phi = 1$), то для полного геометрического представления системы потребовалось бы использовать четырехмерное пространство. Если постоянны температура и давление, то

$$C = 3 - \Phi + 0 \quad (8.10)$$

и систему можно представить двумерной диаграммой. В качестве геометрической фигуры на плоскости обычно выбирают равносторонний треугольник - *концентрационный треугольник* (рис. 8.1). В вершинах этого треугольника располагают компоненты смеси A , B и C , три равные стороны служат для изображения составов двойных соединений $A-B$, $B-C$, $A-C$, а плоскость, ограниченная сторонами треугольника, - для изображения тройных соединений $A-B-C$.

При построении диаграмм состояния приходится решать две взаимосвязанные задачи: а) по положению фигуративной точки тройной смеси на плоскости треугольника определять его химический состав и б) наоборот, по заданному составу тройного соединения отыскивать положение его фигуративной точки на плоскости. Для решения этих задач пользуются одним из свойств равностороннего треугольника:

1. Сумма трех перпендикуляров Ma , Mb , Mc , опущенных из любой точки M внутри треугольника ABC на его стороны, есть величина постоянная и равна высоте треугольника, например Bd на рис. 8.1, т.е. $Ma + Mb + Mc = Bd$.
2. Сумма трех отрезков Ca_1 , Bc_1 , Ab_1 отсекаемых на сторонах



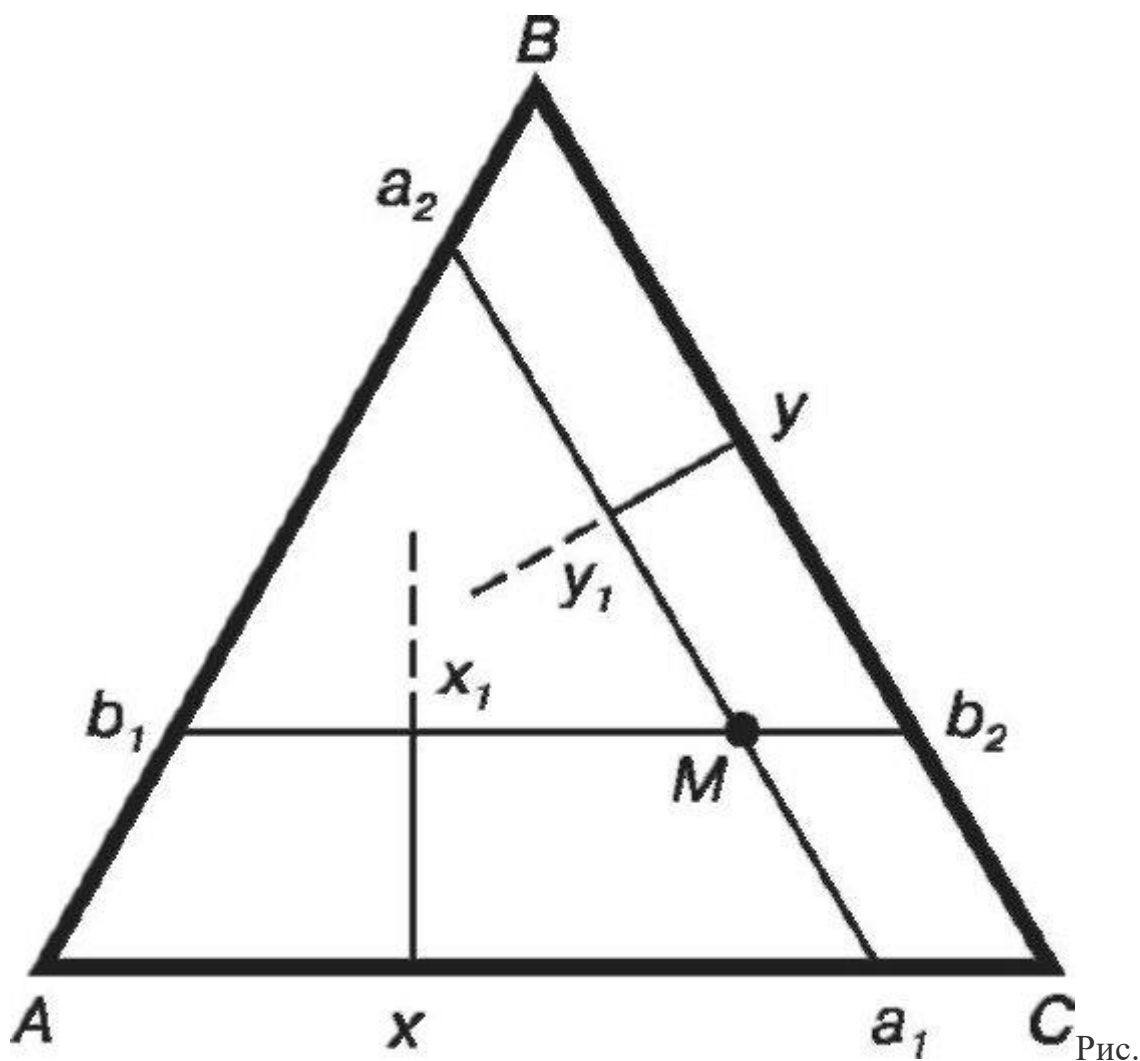
8.1. Концентрационный треугольник трехкомпонентной смеси

треугольника ABC прямыми a_1a_2 , b_1b_2 , c_1c_2 , которые проходят через любую точку M внутри треугольника параллельно его сторонам, есть величина постоянная и равна стороне треугольника, например AB , т.е. $Ca_1 + Bc_1 + Ab_1 = AB$.

Если высоту Bd или одну из сторон треугольника ABC принять равной единице (или 100%), то с помощью перпендикуляров Ma , Mb , Mc или отрезков Ca_1 , Bc_1 , Ab_1 , пропорциональных этим перпендикулярам, можно определить концентрации отдельных компонентов в тройном соединении, обозначенном точкой M . Поскольку фигуративная точка этого соединения лежит около стороны BC , то, следовательно, соединение содержит компонентов B и C гораздо больше, чем компонента A . Значит, концентрации компонента A в

соединении M отвечает меньший перпендикуляр Ma или пропорциональный ему отрезок Ca_1 . Из рис. 8.1, также видно, что содержание компонента C в соединении M превышает содержание компонента B , так как фигуративная точка соединения M находится ближе к вершине треугольника, изображающей компонент C . Следовательно, концентрации компонента C в соединении M отвечает самый большой перпендикуляр Mc и пропорциональный ему отрезок Bc_1 , а концентрации компонента B - средний по величине перпендикуляр Mb и пропорциональный отрезок Ab_1 .

В принципе для оценки концентраций компонентов в тройном соединении M можно пользоваться отрезками Va_2 , Cb_2 , Ac_2 , равными отрезкам Ca_1 , Ab_1 , Bc_1 . Если длина первых отрезков отсчитывается от вершин концентрационного треугольника в направлении, совпадающем с движением часовой стрелки, то отрезков Va_2 , Cb_2 , Ac_2 - в обратном направлении. При отыскании на плоскости концентрационного треугольника фигуративной точки тройного соединения по его химическому составу поступают следующим образом. Если пользуются перпендикулярами, то к двум сторонам треугольника, например $A-C$ и $B-C$ (рис. 8.2) в



8.2. Нанесение состава

на концентрационный треугольник

с помощью перпендикуляров

произвольных точках x , y восстанавливают перпендикуляры, на которых в определенном масштабе откладывают отрезки xx_1 и yy_1 , отвечающие концентрациям компонентов A и B . Через полученные точки x_1 и y_1 проводят прямые bb_1 и aa_1 , параллельные названным сторонам треугольника. Точка пересечения M этих прямых будет изображать состав искомого соединения.

При отыскании фигуративной точки тройного соединения с помощью отрезков на сторонах концентрационного треугольника проводят построения, аналогичные предыдущим. На двух сторонах треугольника, например $A-C$ и $A-B$ (рис. 8.2), от вершин C и A в одном направлении (например, по часовой стрелке) откладывают отрезки Ca_1 и Ab_1 , характеризующие в выбранном масштабе концентрации компонентов A и B . Затем через точки a_1 и b_1 проводят

прямые a_1a_2 и b_1b_2 параллельные сторонам треугольника $B-C$ и $A-C$. Искомое тройное соединение M оказывается точкой пересечения этих прямых.

В обоих случаях при отыскании фигуративной точки тройного соединения на плоскости концентрационного треугольника нужны только два (из трех) перпендикуляра или отрезка. Какие перпендикуляры или отрезки брать, безразлично, так как содержание третьего компонента всегда находят по разности $I - (A + B)$.

Из рассмотренных свойств концентрационного треугольника следует ряд особенностей анализа тройных диаграмм.

1. Все соединения, изображенные прямой параллельной одной из сторон треугольника, содержат постоянное количество того компонента, который находится в вершине треугольника, лежащей напротив этой прямой. Так, смеси прямой b_1b_2 , параллельной стороне $A-C$ треугольника ABC (рис. 8.3), содержат одинаковое количество компонента B .

2. Все соединения прямой, проходящей через одну из вершин концентрационного треугольника, содержат в постоянном соотношении те компоненты, которые изображаются вершинами треугольника, лежащими по обе стороны от этой прямой.

Например, соединения прямой Bm (рис. 8.3) характеризуются постоянным соотношением компонентов A/C . Если в тройном соединении M_1 содержание компонентов A и C невелико (фигуративная точка соединения близка к вершине компонента B), то в растворе M_2 оно значительно, однако отношение концентраций A/C в обоих растворах остается одним и тем же.

3. Все смеси, лежащие на высоте концентрационного треугольника, характеризуются одинаковым содержанием тех компонентов, которые находятся в вершинах концентрационного треугольника по обе стороны от этой высоты.

В частности, в соединениях высоты Bd (рис. 8.3) концентрация компонента A равна концентрации компонента C .

4. Относительные количества равновесных фаз в двухфазных тройных соединениях оцениваются правилом рычага. Пусть точки x и y изображают соответственно составы двух равновесных фаз в тройной смеси M при некоторой температуре (рис. 8.4). Как и в двойном соединении, эти фазы могут быть жидкими или твердыми. Геометрическим образом равновесия двух фаз

служит линия связи, проходящая через фигуративную точку смеси M и соединяющая точки x и y . Эту линию можно рассматривать как рычаг, фигуративную точку M - как точку опоры рычага. Отсюда относительное количество фаз определяется отношением отрезков:

$$\frac{m_x}{m_y} = \frac{My}{Mx} \quad (8.11)$$

где m_x , m_y - масса фазы с составом x и масса фазы с составом y соответственно.

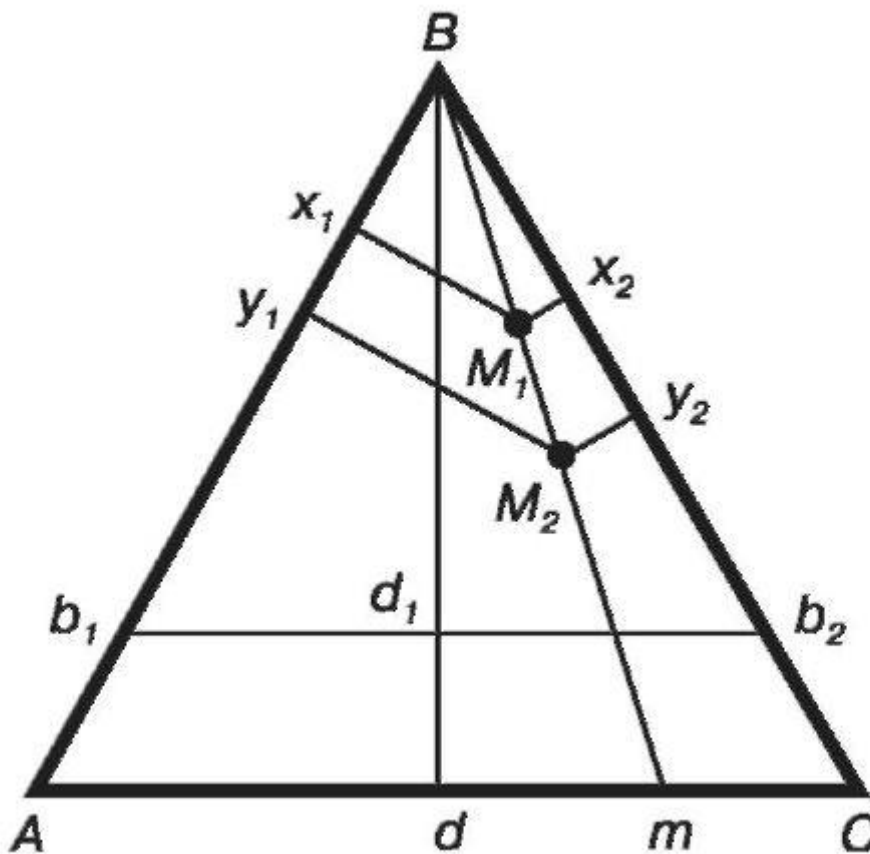


Рис.

8.3. Концентрационный треугольник трехкомпонентных смесей

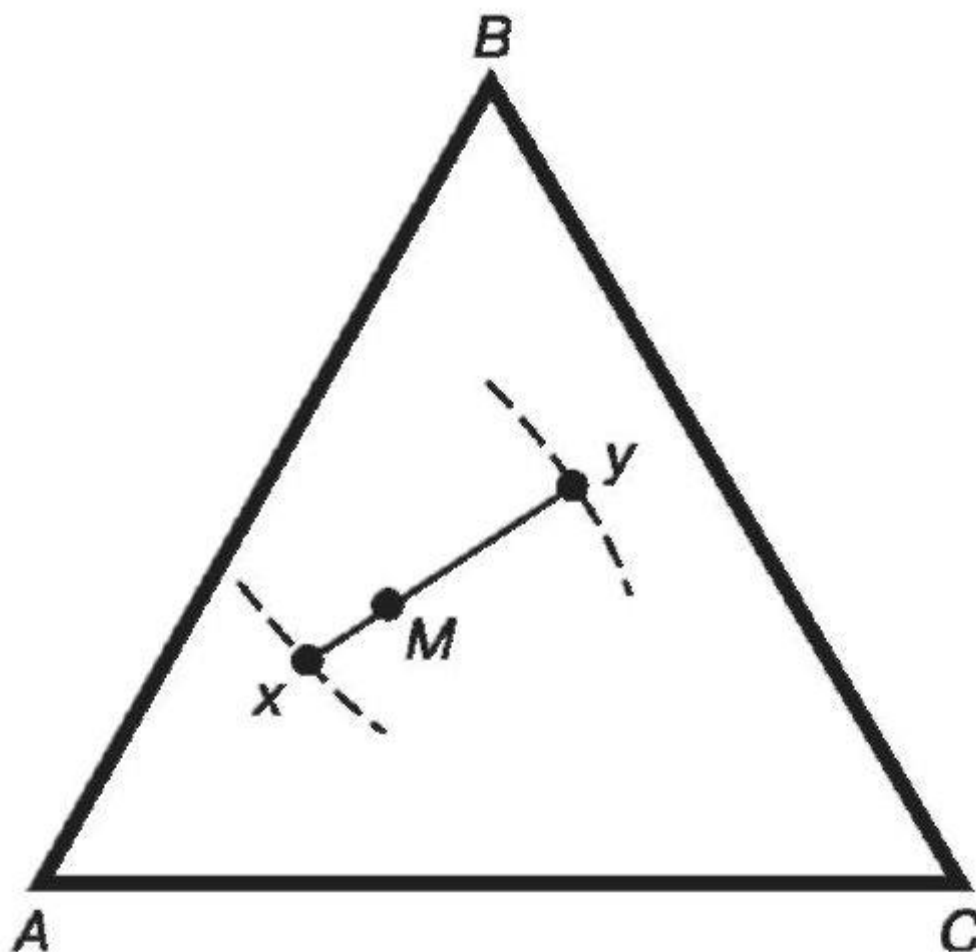


Рис.

8.4. Правило рычага на концентрационном треугольнике

§8.3. Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкой смеси

Диаграмма состояния трехкомпонентной смеси, образованной жидкостями, две пары которых смешиваются полностью, а одна пара частично, имеет вид, представленный на рис. 8.5.

При добавлении винилацетата к воде по линии BC винилацетат вначале растворяется, образуя гомогенный раствор. Однако при некоторой концентрации (при составе z) достигается насыщение, и появляются две жидкие фазы - вода, насыщенная винилацетатом, и небольшое количество винилацетата, насыщенного водой (с составом x , имеющим очень малую величину и поэтому на рис. 8.5 почти не отличимым от нуля). При дальнейшем добавлении винилацетата увеличивается содержание фазы, представляющей собой винилацетат, насыщенный водой, и уменьшается содержание воды, насыщенной винилацетатом, но состав фаз не изменяется.

Если добавлять уксусную кислоту, которая смешивается и с водой, и с винилацетатом в любых пропорциях, то она будет распределяться между слоями, образуя два тройных раствора из винилацетата, воды и уксусной кислоты. Эти растворы находятся в равновесии друг с другом при условии, что общий состав смеси лежит в области ниже кривой *ху*. Например, если общий состав представлен точкой на линии *ab*, то со-

ставы двух равновесных фаз изображаются точками *a* и *b*. Линии связи приведены и для других составов тройной смеси; обычно линии связи непараллельны друг другу и сторонам треугольника. Составы двух равновесных фаз, соответствующие точкам пересечения линии связи с кривыми *ху* и *зу*, определяются экспериментально. По мере добавления кислоты две фазы становятся все более близкими по составу, а линии связи - короче. В конце концов, когда со-



Рис.

8.5. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы

став обоих растворов становится одинаковым, линия связи стягивается в точку *у*. Точка *у* является критической, так как дальнейшее добавление кислоты будет

приводить к образованию только одной гомогенной фазы. Все точки под кривой изображают тройные смеси, которые разделяются на две жидкие фазы; все точки над кривой изображают одну-единственную фазу.

Если система состоит из двух жидких фаз, как в области ниже линии xuz , то число степеней свободы равно единице, и для полного описания системы необходимо указать процентное содержание одного компонента только в одной фазе. Процентное содержание других компонентов в этой фазе можно найти из точки пересечения прямой, соответствующей заданному процентному содержанию первого компонента, с линией xuz , а состав второй фазы - из точки пресечения другого конца линии связи с линией xuz . Например, если одна фаза в двухфазной системе содержит 5% воды, то состав этой фазы изображается точкой a , а состав другой фазы - точкой b .

Вопросы для самопроверки

1. Какие системы называются многокомпонентными?
2. Чем отличается константа распределения от коэффициента распределения?
3. Зависит ли коэффициент распределения от концентрации?
4. Как влияет температура на константу распределения?
5. Как определить концентрацию тройного раствора, обозначенного на концентрационном треугольнике фигуративной точкой?
6. Какими свойствами обладают тройные смеси, состав которых соответствует фигуративным точкам на прямой, параллельной одной из сторон концентрационного треугольника?
7. Что означают точки пересечения линии связи с кривой в концентрационном треугольнике?

ГЛАВА 9. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И РАЗДЕЛЕНИЯ

Диаграммы состояния позволяют определять число, химическую природу и состав фаз, границы существования фаз, характер взаимодействия компонентов и наличие вновь образующихся соединений. Строят их на основе

соответствующих опытных данных, полученных различными методами - термическим, металлографическим, рентгеновским, дилатометрическим и т.д. Некоторым из этих методов посвящен настоящий раздел.

Вместе с тем диаграммы состояния позволяют феноменологически описать многие процессы, происходящие в многокомпонентных системах: плавление, кристаллизацию, испарение, конденсацию, разделение на компоненты. Ряд из этих процессов уже рассматривались в главе 7, феноменологию процессов разделения и очистки предстоит рассмотреть ниже.

§9.1. Термический анализ

Термическим анализом называется метод, основанный на снятии кривых охлаждения - зависимости температуры охлаждаемой системы от времени. Метод особенно широкое распространение получил после работ Н.С. Курнакова.

Построение диаграммы плавкости

Если смесь заданного состава расплавить, а затем медленно охлаждать, то при отсутствии фазовых изменений в системе ее температура будет понижаться с постоянной скоростью. При изменении фазового состояния системы, например при выделении твердой фазы из жидкости, переходе одной модификации в другую, на кривых охлаждения появляются изломы или горизонтальные участки. Для построения диаграммы состояния переносят все точки изломов и горизонтальные участки с кривых охлаждения на координатную сетку температура-состав,

а затем соединяют полученные точки. В зависимости от природы системы и ее состава кривые охлаждения имеют различный вид.

Рассмотрим кривые охлаждения системы, компоненты A и B которой нерастворимы в твердом состоянии (рис. 9.1). Кривые охлаждения проб разного состава обозначены римскими цифрами I, II, III, IV, V. Все пробы имеют одинаковые массы. Исходное состояние всех образцов обозначено цифрой 3. Температурные остановки (горизонтальные участки) на кривых охлаждения I и V указывают на то, что чистые компоненты кристаллизуются при постоянной температуре t_A^* и t_B^* ($C = K - \Phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$). Участки 3-5, 6-7 соответствуют охлаждению чистых компонентов в жидком и твердом состояниях соответственно ($C = 1 - 1 + 1 = 1$).

Кривые охлаждения II и III соответствуют расплавам разного состава (20% и 40% компонента *B* соответственно). Участок 3-4 отвечает охлаждению расплава ($C = 2 - 1 + 1 = 2$). Температура начала кристаллизации одного из компонентов (в приведенном примере компонента *A*) соответствует точке 4, для каждого состава строго определенная. За счет выделяющейся теплоты кристаллизации в точке 4 наблюдается излом, но температура кристаллизации расплава не сохраняется постоянной, так как его состав изменяется, а число степеней свободы равно единице ($C = 2 - 2 + 1 = 1$). На участке 4-5 в системе продолжается кристаллизация компонента *A* и каждой температуре соответствует определенный

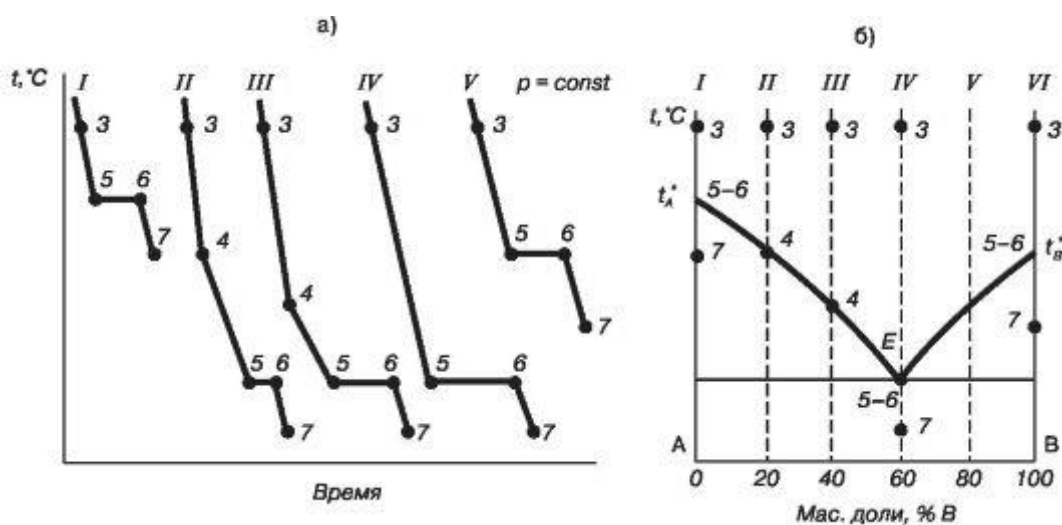


Рис.

9.1. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения *a* - кривые охлаждения; *б* - диаграмма плавкости

состав насыщенного расплава, который постепенно меняется до эвтектического. Расплав, соответствующий точке 5, становится насыщенным относительно обоих компонентов (точка *E* на диаграмме), начинается кристаллизация расплава эвтектического состава и образование эвтектики, состоящей из компонентов *A* и *B*. Число степеней свободы уменьшается до нуля ($C = 2 - 3 + 1 = 0$), и температура остается постоянной до полного затвердевания всей смеси (участок 5-6). Продолжительность горизонтального участка тем больше, чем ближе состав исходного расплава к эвтектическому. В этом случае масса расплава, оставшаяся после выделения компонента и ставшая по составу равной эвтектической, больше массы исходного расплава, сильно отличающейся от эвтектической. Поэтому и время ее кристаллизации продолжительнее. Участок 6-7 соответствует охлаждению двухфазной системы в твердом состоянии ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

Кривая соответствует охлаждению расплава эвтектического состава. Для нее характерны отсутствие перегиба (нет точки 4) и самый длинный горизонтальный участок (участок 5-6).

На рис. 9.1. показан принцип построения диаграммы по кривым охлаждения. Точки перегибов температурной остановки соответствуют точкам на диаграмме состояния и имеют те же обозначения.

Построение диаграммы расслоения ограниченно растворимых жидкостей

Ограниченно смешивающимися жидкостями (см. главу 7) называют жидкости, которые при некоторых составах и температурах хорошо смешиваются (образуют гомогенный раствор), а при других составах и температурах расслаиваются (образуют гетерогенную систему, состоящую из двух насыщенных растворов). Степень их взаимной растворимости зависит от природы смешивающихся жидкостей и внешних условий: температуры и давления.

Многие лекарственные формы готовят из ограниченно смешивающихся жидкостей. Пользуясь T - x диаграммой, можно подобрать такое соотношение компонентов, при котором лекарственная форма не будет расслаиваться при хранении в течение длительного времени. Диаграмма позволяет также определить составы насыщенных растворов лекарственных веществ, т.е. взаимную растворимость компонентов, при любой температуре.

Кривые, имеющиеся на T - x диаграммах ограниченно смешивающихся жидкостей, называются кривыми расслоения или бинодалями.

Точки на данных кривых показывают зависимость составов взаимно насыщенных растворов от температуры.

Внутри бинодали жидкая смесь состоит из двух слоев. Вне бинодали жидкая смесь гомогенна, однофазна.

Кривые расслоения могут иметь разную форму в зависимости от природы компонентов. Наиболее часто встречаются диаграммы с кривыми расслоения, имеющими верхнюю критическую точку (рис. 9.2). Такой тип диаграмм характерен для веществ, при смешении которых тепло поглощается (эндотермический процесс). Примером таких систем могут служить смеси: вода-анилин, вода-фенол, метиловый спирт-гексан и др.

Реально расслоение жидкой смеси сначала происходит в виде выделения маленьких капелек - эмульсии. Затем эти капельки сливаются, и происходит

разделение жидкости на два слоя. Вблизи критической точки расслоения объединение капель и образование слоев происходит очень медленно и система долгое время существует в виде эмульсии. Из-за этого вблизи критической точки происходит явление критической опалесценции: жидкость, которая была совершенно прозрачной, становится «голубовато-туманной».

Критическая температура расслоения сильно изменяется при наличии даже небольшого количества примесей. Например, добавление 3 мас.% хлорида калия к системе фенол-вода (хлорид калия смешивается только с водой), увеличивает критическую температуру системы на

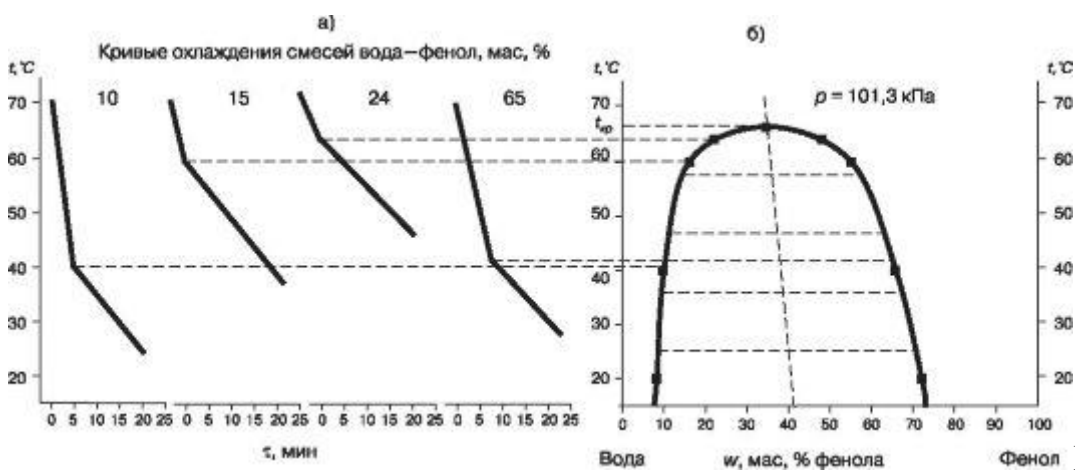


Рис.

9.2. Построение диаграммы расслоения (б) по кривым охлаждения (а) смесей фенол-вода.

30°C . Такое свойство позволяет использовать критическую точку, как критерий чистоты смеси двух жидкостей.

Определить температуру расслоения можно визуально, наблюдая смесь жидкостей в пробирке при ее охлаждении или нагревании и фиксируя момент расслоения по помутнению или просветлению смеси.

Можно определить температуру расслоения и другим способом, снимая кривую охлаждения. Смесь веществ известного состава нагревают выше температуры гомогенизации на $15\text{-}20^\circ\text{C}$, а затем медленно охлаждают, отмечая температуру системы через равные промежутки времени. При охлаждении системы фенол-вода ее температура уменьшается практически линейно до тех пор, пока не начнется расслоение. В момент начала расслоения на кривой охлаждения появится излом (рис. 9.2 а).

Причиной этого эффекта является выделение скрытой теплоты расслоения, что замедляет охлаждение (кривая охлаждения смеси становится более полой). В зависимости от состава системы точки излома на кривых охлаждения

наблюдаются при разных температурах. Эти температуры гетерогенизации, определенные по точкам излома кривых охлаждения, на диаграмме расслоения образуют кривую расслоения (бинодаль).

§9.2. Дифференциальный термический анализ

В настоящее время наиболее применяемым видом термического анализа является дифференциальный термический анализ (ДТА). Метод основан на автоматической записи дифференциальной термопарой термограмм - кривых $\Delta T - T$, где ΔT - разность температур между исследуемым веществом и эталоном, нагреваемыми или охлаждаемыми в одинаковых условиях; T - температура образца или время нагревания (охлаждения). Эталон служит вещество, не имеющее фазовых превращений в исследуемом диапазоне температур.

Вид термограммы исследуемого вещества зависит от свойств самого вещества (состав, структура, теплоемкость, теплопроводность, дисперсность и т.д.) и от условий снятия термограмм (скорость нагревания, величина навески, степень истирания образца, плотность набивки вещества в тигле, положение спая термопары в образце и эталоне, свойства эталона, чувствительность в цепи дифференциальной термопары и др.). Если теплофизические свойства эталона и исследуемого вещества совпадают и

последнее при нагревании не испытывает никаких превращений, то разность температур $\Delta T = 0$, и термограмма (рис. 9.3, линия 1) имеет вид прямой линии, совпадающей с осью абсцисс (*нулевая линия*).

Если исследуемое вещество отличается от эталона своими теплофизическими свойствами, то термограмма (линия 2) отклоняется от нулевой линии и регистрируется параллельно оси абсцисс или под некоторым углом к ней (*базисная линия*). Если в процессе нагревания в исследуемом образце происходит при какой-либо температуре фазовое превращение или химическое изменение, сопровождающееся выделением или поглощением теплоты, то возникает разность температур между образцом и эталоном, которая пропорциональна количеству поглощенной или выделенной теплоты. Возникшая разность температур регистрируется отклонением кривой ДТА вверх или вниз от базисной линии (кривая 3). Это отклонение называется *термическим эффектом*. Согласно принятой методике отклонение кривой ДТА вверх от базисной кривой соответствует экзотермическим, а отклонения вниз - эндотермическим эффектам.

Экзотермические эффекты могут быть обусловлены переходом из неравновесного состояния в равновесное, например переход из аморфного состояния в кристаллическое. Эндотермические эффекты связаны с фазовыми превращениями (плавление, испарение, возгонка, полиморфные превращения) или химическими процессами (окисление, разложение, дегидратация, диссоциация и др.). при нагревании большинства веществ наблюдается несколько превращений, которые регистрируются на кривой ДТА при соответствующих температурах термическими эффектами, характерными для данного вещества. В связи с этим

по термограммам можно дать качественную характеристику исследуемому веществу, определить температуры фазовых превращений или химических процессов, измерить тепловой эффект процесса. Метод ДТА обладает высокой чувствительностью по сравнению с обычным термическим анализом.

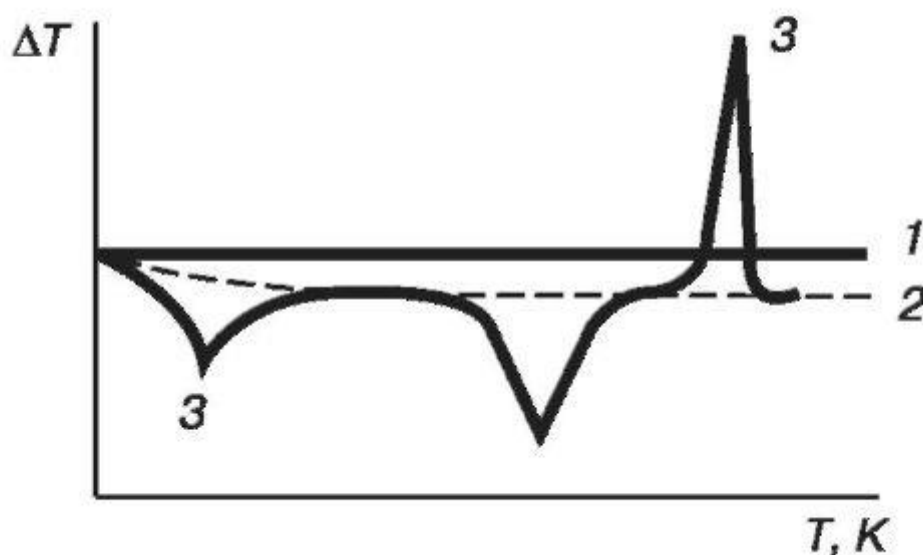


Рис.

9.3. Кривая дифференциального термического анализа

§9.3. Методы очистки веществ

Метод зонной плавки

Процессы, описанные в §7.3, показывают, что при охлаждении какого-нибудь жидкого вещества, содержащего в растворенном состоянии небольшое количество посторонних примесей, первоначально будет выкристаллизовываться это вещество в чистом виде, а примеси будут концентрироваться в последних порциях расплава. Такие же закономерности наблюдаются почти для всех других систем (кроме случаев образования

твердых растворов, §7.5). На основе этих закономерностей разработаны способы очистки веществ путем дробной или ступенчатой кристаллизации. Наибольшее распространение получил метод глубокой очистки индивидуального вещества от примесей, получивший название *зонной плавки*. По этому методу предварительно хорошо очищенное вещество, помещают в лодочку, которую с заданной скоростью проводят через узкую зону, нагреваемую до температуры плавления (рис. 7.4). При этом участок, в котором вещество расплавлено, постепенно перемещается от одного конца лодочки до другого. Примеси, содержащиеся в исходном препарате, сосредотачиваются в расплаве и собираются в том конце слитка, который кристаллизуется последним. Повторяя эту операцию несколько раз, удается получать препарат такой чистоты, когда на 100 млн. атомов препарата приходится в среднем всего 1 атом.

Перегонка с водяным паром

Многие вещества при нагревании разлагаются при температурах более низких, чем их температуры кипения. Перегонку таких веществ проводят в вакууме или совместно с жидкостью, с которой они не смешиваются. На практике широко применяется перегонка с водяным паром, особенно для очистки органических веществ. Перегоняемую жидкость кипятят с водой или пропускают через нее водяной пар. В приемнике

конденсат, содержащий оба компонента, расслаивается на воду и органическую жидкость (практически чистую). Далее органический слой отделяют и высушивают.

Метод основан на том, что системы, состоящие из



Рис.

9.4. Схема кристаллизации вещества при зонной плавке. 1 - исходный препарат; 2 - расплав; 3 - очищенный продукт.

взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых жидкостей (см. § 7.11).

Массовую долю каждой жидкости в конденсате рассчитывают по формулам:

$$\omega_B = \frac{m_B^II}{m_B^II + m_0^II} = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_0 M_0} \quad (9.1)$$

$$\omega_0 = \frac{m_0^II}{m_B^II + m_0^II} = \frac{n_0 M_0}{n_B M_B + n_0 M_0} \quad (9.2)$$

где m_B^II , m_0^II — массы воды и органической жидкости в паровой фазе соответственно; n_B , n_0 — количество моль воды и органической жидкости в паровой фазе; M_B , M_0 — молярные массы воды и органической жидкости.

Применяя уравнение Менделеева–Клапейрона для давления пара каждой жидкости

$$p_B^* V = n_B RT \quad (9.3)$$

$$p_0^* V = n_0 RT \quad (9.4)$$

найдем отношение:

$$\frac{p_B^*}{p_0^*} = \frac{n_B}{n_0} \quad (9.5)$$

применяя которое к уравнениям (9.1) и (9.2) найдем:

$$\omega_B = \frac{p_B^* M_B}{p_B^* M_B + p_0^* M_0} \quad (9.6)$$

$$\omega_0 = \frac{p_0^* M_0}{p_B^* M_B + p_0^* M_0} \quad (9.7)$$

Из

уравнения (9.7) можно заключить, что состав паровой фазы над взаимно нерастворимыми жидкостями не зависит от массы жидкостей, а массовая доля перегоняемой жидкости в паре будет тем больше, чем меньше молярная масса и давление пара второй жидкости. Поэтому второй жидкостью обычно служит вода с относительно вы-

сокой температурой кипения (100°C) и небольшой молярной массой (18 г/моль).

Отношение (9.6) к (9.7) дает выражение:

$$\frac{\omega_B}{\omega_0} = \frac{M_B p_B^*}{M_0 p_0^*} \quad (9.8)$$

в котором

левая часть представляет собой расходный коэффициент пара. Он численно равен массе водяного пара, требуемой для перегонки одной единицы массы перегоняемого вещества. Расходный коэффициент пара тем больше, чем меньше

давление насыщенного пара перегоняемой жидкости и чем меньше ее молярная масса.

Пример 9.1.

Рассчитайте массовую долю скипидара в конденсате, получаемом при перегонке с водяным паром, если температура кипения скипидара 160°C при давлении в 1.013×10^5 Па, а температура кипения его смеси с водой 95.5°C .

Давления насыщенных паров скипидара и воды соответственно равны 1.5×10^4 и 8.5×10^4 Па.

Решение

Согласно (9.7)

$$\omega_{\text{ск}} = \frac{1.5 \cdot 10^4 \cdot 136}{1.5 \cdot 10^4 \cdot 136 + 8.5 \cdot 10^4 \cdot 18} = 0.571$$

Перегонкой

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

§9.4. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки

Простая перегонка заключается в непрерывном нагревании жидкости с отводом образующегося пара.

Рассмотрим перегонку смесей жидкостей, не образующих азеотропных растворов с сигарообразной фазовой диаграммой (рис. 9.5).

Исходную смесь с составом X_1 нагревают до температуры кипения (точка 1). Образующийся пар, (точка 2), конденсируют и удаляют из системы. Пар по сравнению с жидкостью обогащен легколетучим компонентом B (состав y_1). Соответственно, оставшаяся жидкость оказывается обогащенной компонентом A (состав X_2), поэтому ее тем-

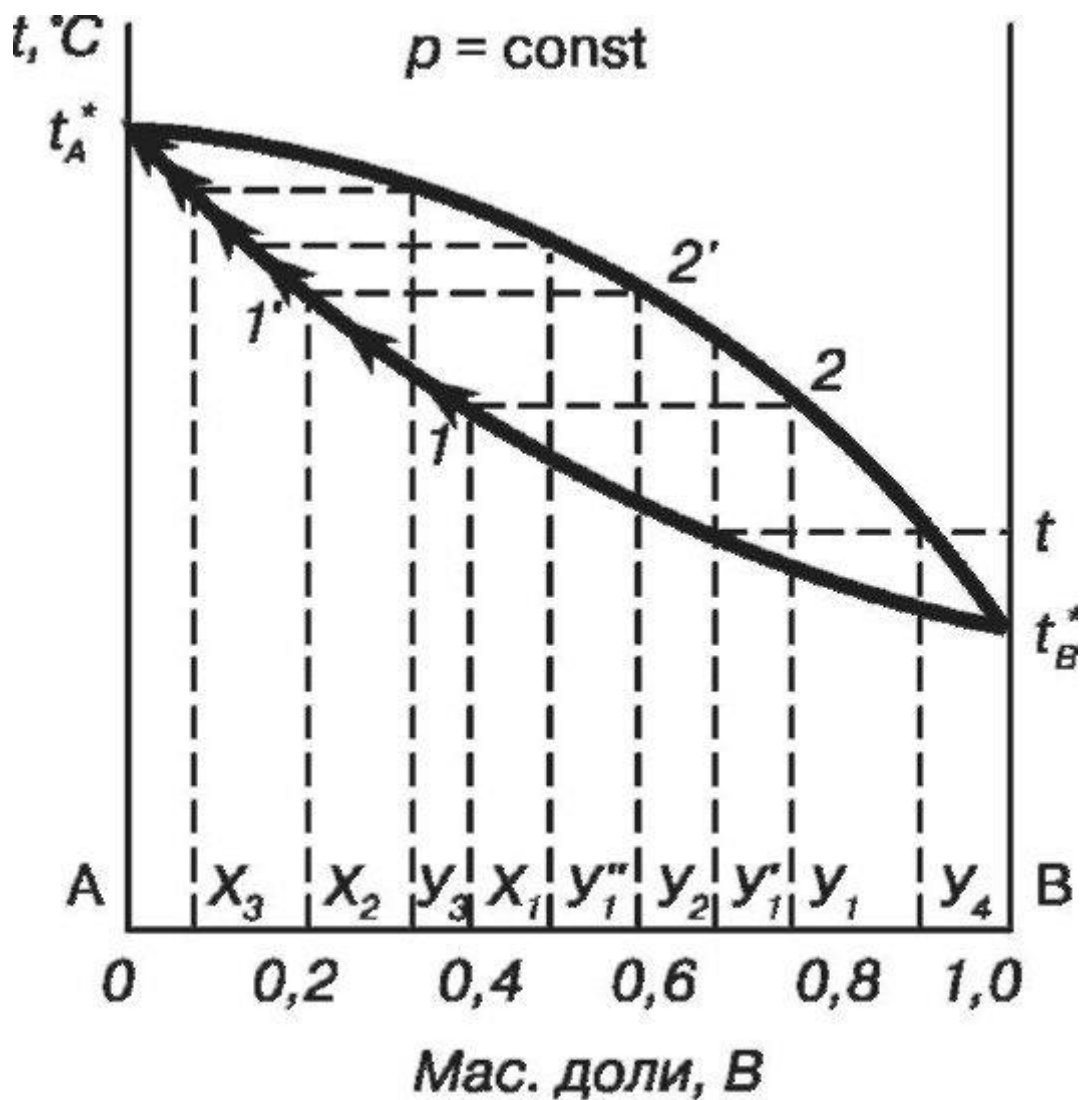


Рис.

9.5. Процесс простой перегонки при испарении смеси

температура кипения возрастает (точка 1'). При кипении жидкости состава X_2 , образуется пар состава y_2 (точка 2'), который конденсируют и опять удаляют из системы. Проводя процесс непрерывного кипения жидкости и удаления конденсата, можно получить почти чистый труднолетучий компонент A . На диаграмме этот процесс отвечает смещению точки 1 вверх до t^* . В конденсате содержатся оба компонента. Таким образом, простой перегонкой получить чистый компонент B не удастся.

Рассмотрим процесс конденсации пара (рис. 9.6). Пар состава y_1 начинает конденсироваться при температуре, соответствующей точке 2.

Образующаяся жидкость состава X_1 (точка 1) обогащена компонентом A . Оставшаяся паровая фаза обогащается более летучим компонентом B (составу y_2 , точка 2'). Тогда новая порция образовавшейся при конденсации жидкости состава X_2 (точка 1') по сравнению с паром, из которого

она образовалась, также обогащается компонентом A . Таким образом, пар при постепенном охлаждении непрерывно обогащается легколетучим компонентом A и в итоге получается небольшое количество чистого компонента. Процесс охлаждения пара на диаграмме

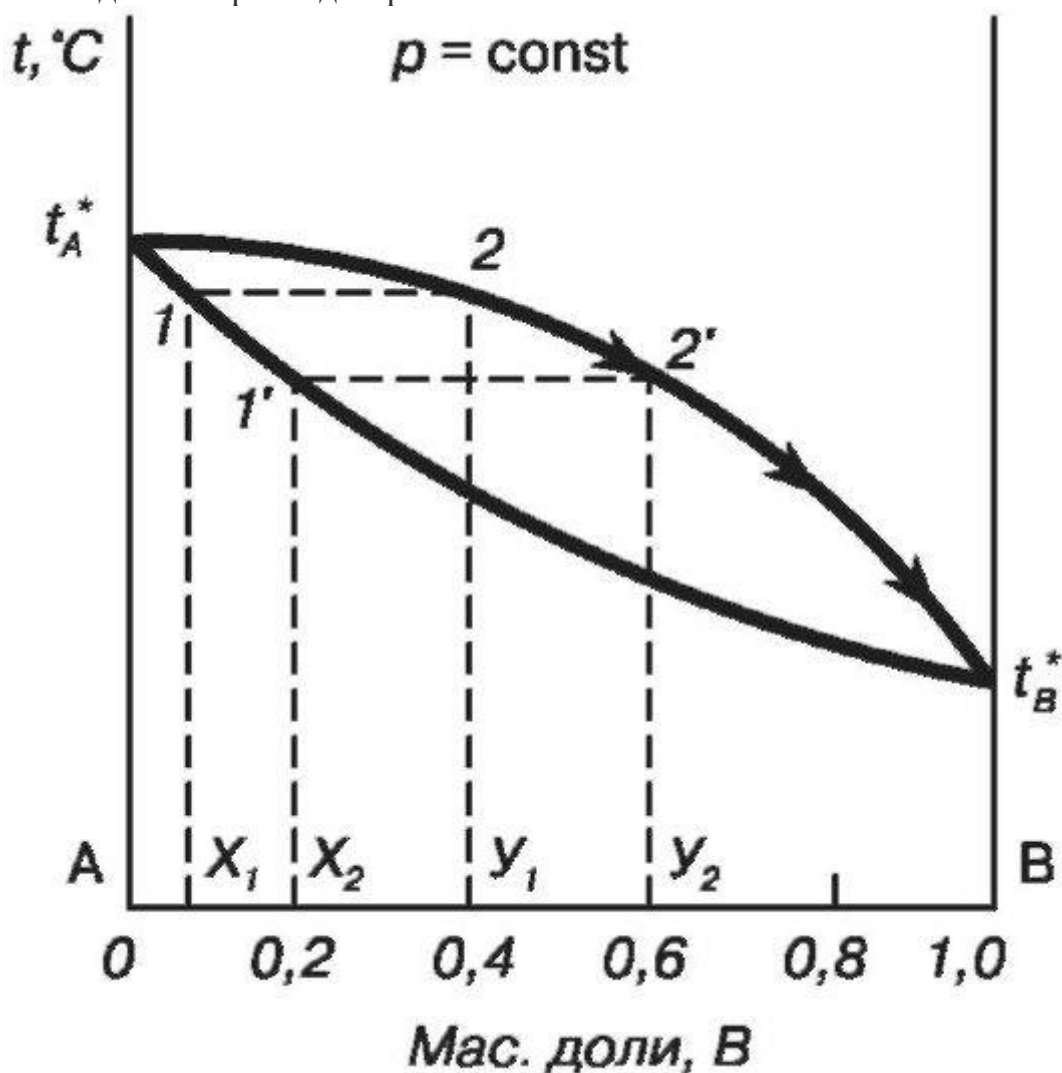


Рис.

9.6. Простая перегонка в процессе конденсации пара

соответствует перемещению точки 2 по линии пара вниз до t^* . Состав конденсата близок к первоначальному составу пара, т.е. содержит оба компонента. Простую перегонку применяют, если не требуется полное разделение смеси на чистые компоненты. Она возможна, если температуры кипения компонентов сильно различаются.

§9.5. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация

Фракционная перегонка осуществляется при непрерывном повторении процессов испарения, конденсации и опять испарения. Рассмотрим процесс на примере смеси с мольной долей толуола $X_T = 0.75$ и мольной долей бензола $X_B =$

0.25 (рис. 9.7). Из рисунка можно видеть, что такой раствор закипит при 100°C (точка *a*). Равновесный с ним пар обогащен более летучим компонентом - бензолом и имеет состав, соответствующий точке *b*. Этот пар можно сконденсировать (отобрать фракцию), понижая температуру по линии *bc*. Если испарить небольшую часть полученной фракции, то первая порция образовавшегося пара будет иметь состав, соответствующий точке *d*. Этот процесс испарения и конденсации можно повторять многократно, и в результате будет

получено небольшое количество жидкой фазы, содержащей почти чистый бензол.

Параллельно с отбором фракций исходный раствор, как и при простой перегонке, постепенно обедняется легколетучим компонентом (бензолом) и его состав приближается к чистому труднолетучему веществу - толуолу.

На практике разделение удобнее осуществлять в ректификационной колонне. Наиболее широкое применение находят тарельчатые колонны, где осуществляется непрерывный контакт движущегося вверх па-

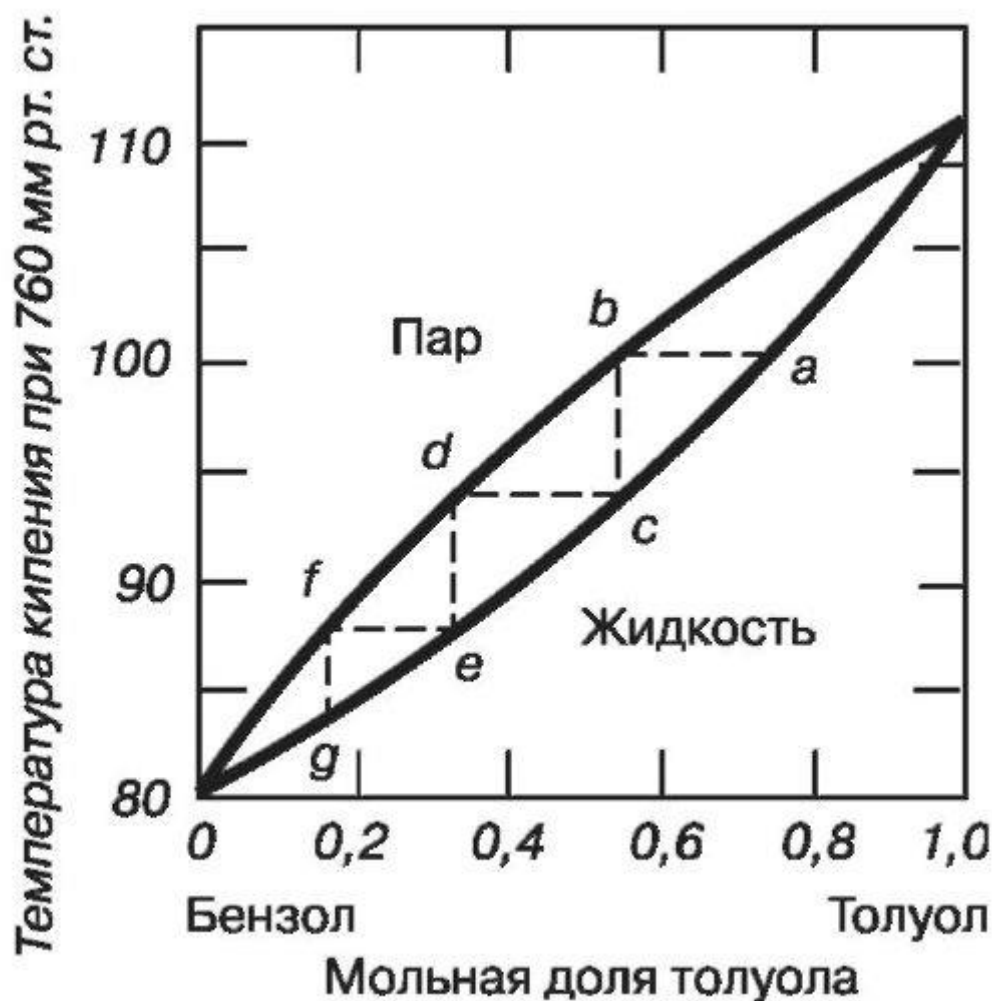


Рис.

9.7. Фракционная перегонка смеси бензол-толуол

ра с жидкостью (флегмой), находящейся на тарелках. Ректификационная колонна (рис. 9.8) имеет ряд горизонтальных полок 8 той или иной конструкции, называемых тарелками. Число их зависит от свойств разделяемых компонентов.

Каждое испарение и каждая конденсация, представленные на рис. 9.7 движением вниз по линии *abede*, в ректификационной колонне эквивалентны переходу вверх с одной тарелки на другую. В работающей установке на каждой тарелке находится кипящая жидкость определенного состава (например, жидкость состава *a* на рис. 9.7). Пар, равновесный с жидкостью (точка *b*), проходит вверх через колпачок 9 и частично конденсируется на соответствующей колпачку тарелке (точка *c*). Часть полученного конденсата испаряется (пар состава *d*) и затем конденсируется в вышележащей тарелке (точка *e*), в то время как часть жидкости

стекает по трубке 2 на нижележащую тарелку. В результате из верхней части колонны выходит непрерывный поток пара, полученного последовательным

испарением (движение по диаграмме вниз (рис. 9.7)), а в перегонный куб возвращается непрерывный поток жидкости, которая получена последовательной конденсацией (движение по диаграмме вверх).

Процесс непрерывной фракционной перегонки, осуществляемый в ректификационной колонне, называют *ректификацией*.

Смеси, содержащие азеотропные растворы, ректификацией разделить на оба чистые компонента при постоянном давлении не удастся. Азеотропные растворы характеризуются равенством составов жидкой и паровой фаз, находящихся в

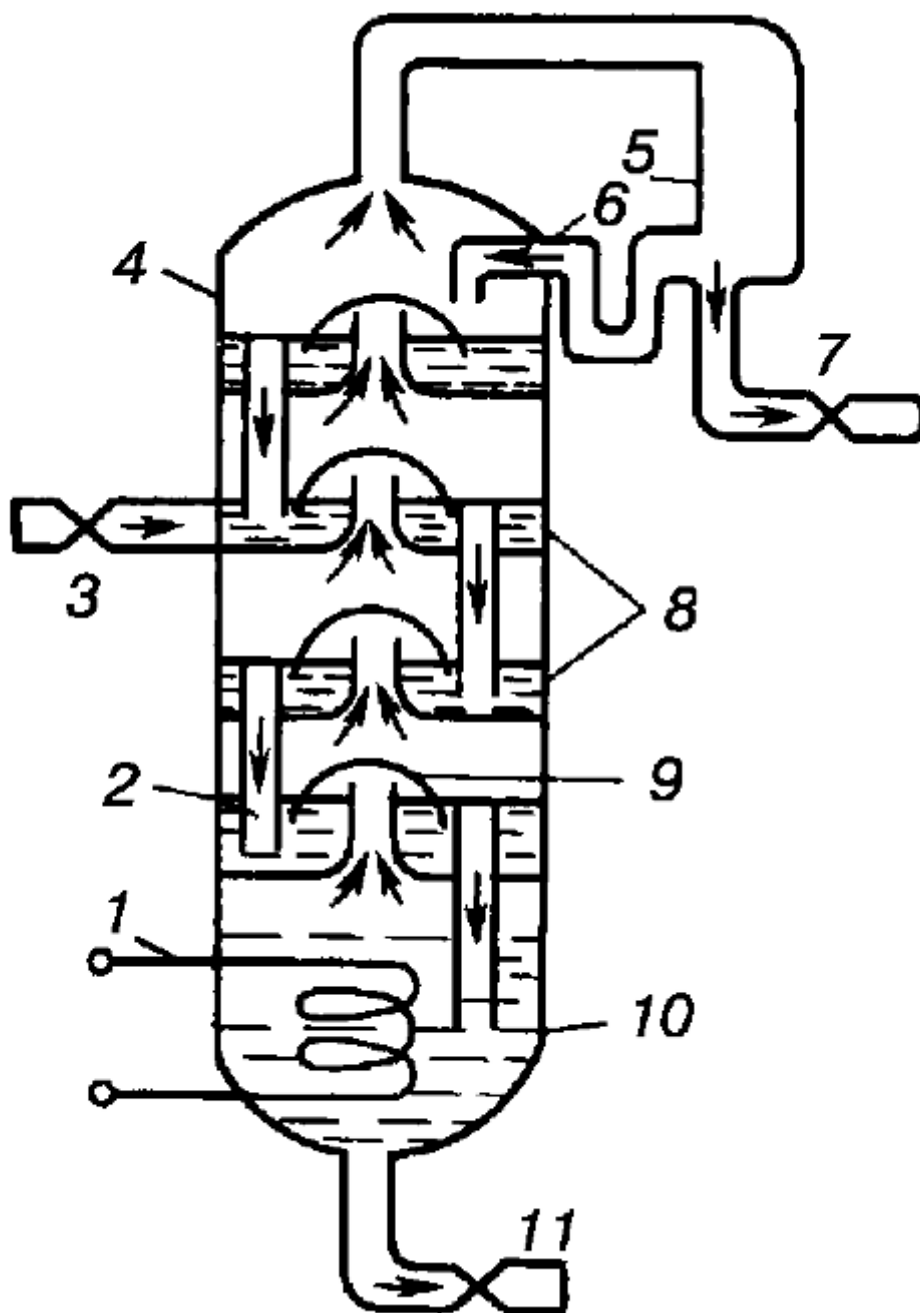


Рис.

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

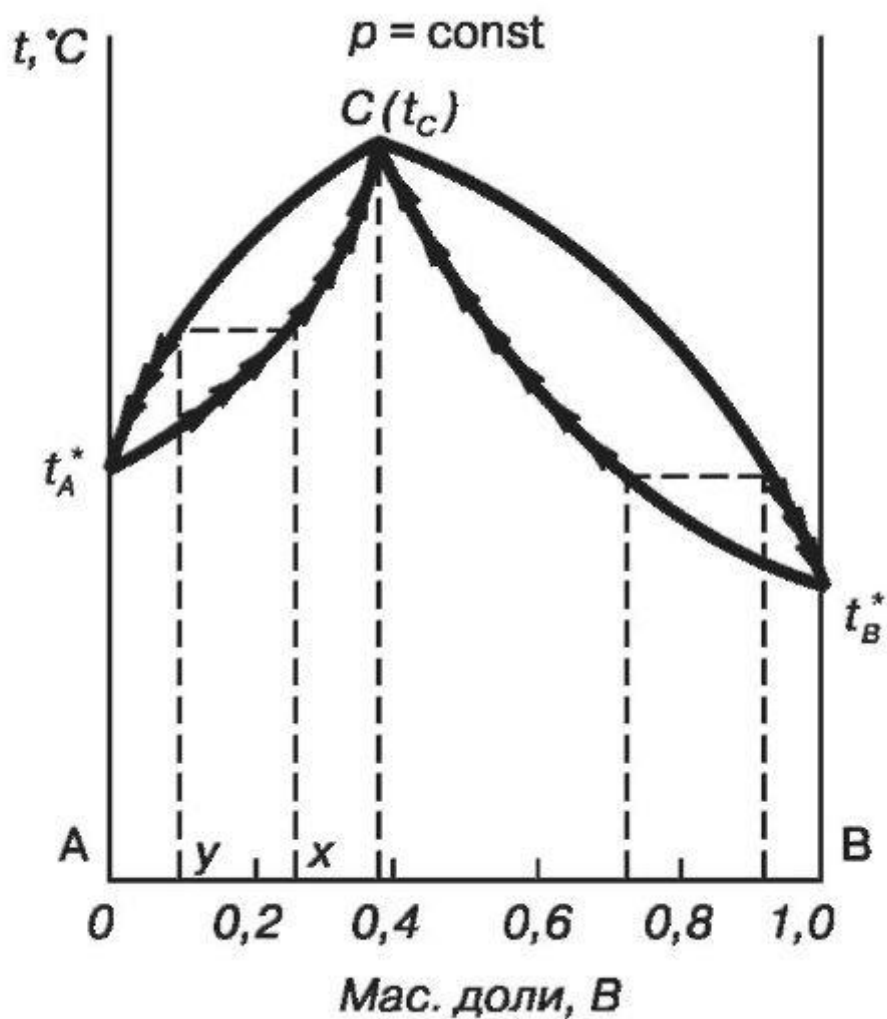


Рис.

9.9. Азеотропная смесь в ректификационной колонне

равновесии. В итоге можно получить в чистом виде один компонент и азеотропную смесь. В чистом виде выделяется тот компонент, содержание которого в разделяемой смеси больше, чем в азеотропном растворе. Например, любой жидкий раствор состава от 0 до X (рис. 9.9) содержит по сравнению с азеотропом больше компонента A , поэтому при ректификации компонент A будет выделяться в чистом виде.

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

Жидкость состава от 0.4 молярной доли до 1.0 можно разделить на чистый компонент B , который будет находиться в конденсате, и азеотропную смесь, собирающуюся в кубовой части колонны.

Для систем с положительными отклонениями от закона Рауля результат разделения будет тот же, однако азеотропная смесь, как легкокипящая ($t_{аз} < t^*B < t^*A$), составит паровую фазу, а каждый из компонентов - жидкую.

§9.6. Методы разделения азеотропных смесей

Химическое связывание одного из компонентов азеотропной смеси. Рассмотрим этот процесс на примере получения абсолютного этилового спирта. При ректификации спиртовых растворов в кубовой части колонны собирается азеотропная смесь, содержащая 96% спирта и 4% воды!. Для

получения абсолютного спирта азеотропную смесь обрабатывают водоотнимающим реагентом (металлическим натрием или хлоридом кальция).

Разделение азеотропной смеси путем добавления третьего компонента. Абсолютный спирт можно получить перегонкой азеотропной смеси с добавкой бензола. Образующаяся двухфазная смесь кипит при другой температуре (64.9°C ; $p = 1.013 \times 10^5$ Па). После отгонки бензольного слоя остаток представляет собой абсолютный спирт.

Последовательная ректификация на двух колоннах с различным давлением. Разделение азеотропной смеси можно осуществить, воспользовавшись законом Вревского: при произвольном повышении давления в системе с минимумом температуры кипения в азеотропной смеси увеличивается содержание того компонента, парциальная молярная теплота которого больше.

Разделение реализуют в двух ректификационных колоннах, работающих при разных давлениях p_3 и p_4 . Допустим, что разделяемая смесь состава X_1 подается в колонну с давлением $p_3 < p_4$ (рис. 9.10). Смесь кипит, образующийся пар обогащается компонентом B , а жидкость постепенно обогащается компонентом A . В итоге смесь разделяется на чистый компонент A и азеотропную смесь. Полученная смесь подается в другую колонну с давлением p_4 . При более высоком давлении смесь кипит при более высокой температуре и уже не является азеотропной. Образующийся из нее пар обогащается компонентом A , а оставшаяся

жидкость при дальнейшем кипении изменяет свой состав до чистого компонента B . Таким образом во второй колонне получается чистый компонент B и азеотропная смесь нового состава, которая вновь подается в первую колонну, где она уже не является азеотропной. Из нее в результате ректификации выделяется избыток компонента A и азеотропная смесь первого состава. Она вновь подается во вторую колонну и так многократно до достижения требуемой степени разделения.

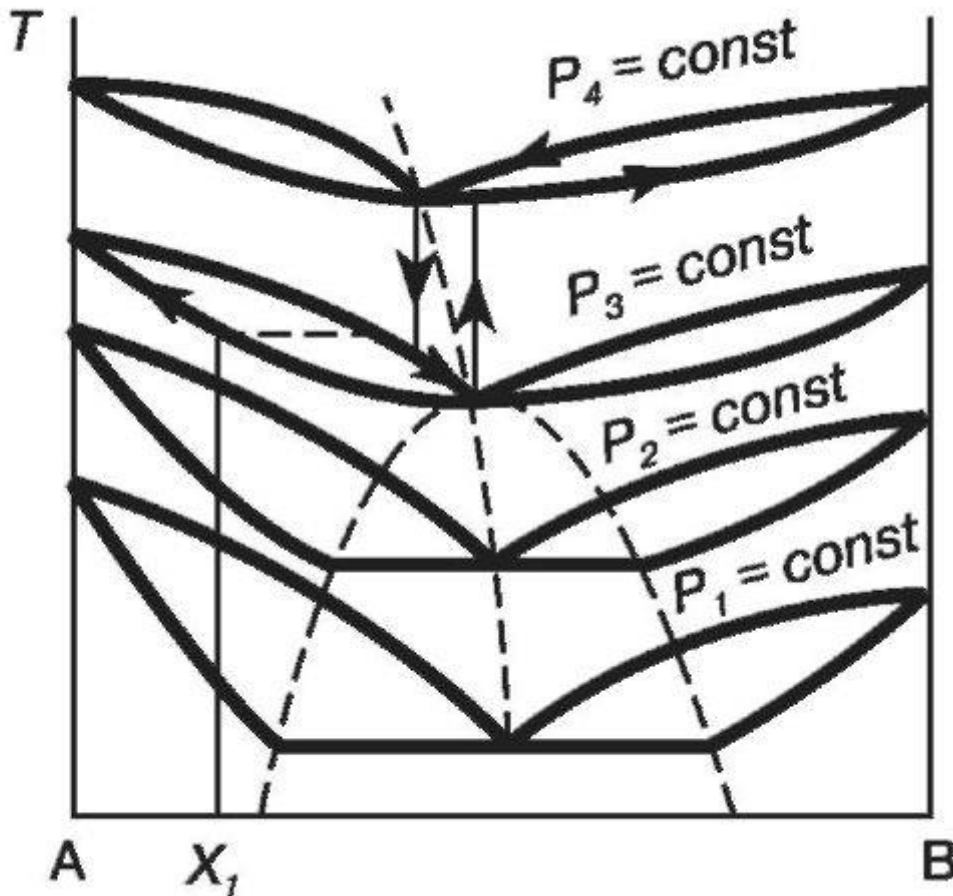


Рис.

9.10. Влияние давления на азеотропную смесь $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$

§9.7. Экстракция

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

Метод экстракции широко применяется в химической промышленности, в металлургии цветных и редких металлов, в атомной технологии и радиохимии, в аналитической химии. В фармацевтике экстракцию применяют для извлечения из

растительного сырья эфирных масел, алкалоидов и других физиологически активных веществ.

Экстракция основана на законе распределения (см. главу 8). При экстракции одновременно протекают процессы: образование экстрагируемых соединений; распределение экстрагируемых соединений между водной и органической фазами; реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Соединение, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*. Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют *экстрактом*.

Перевод вещества из органической фазы в водную, называют *реэкстракцией*, а раствор, используемый для реэкстракции, - *реэкстрагентом*.

Количественно экстракцию оценивают параметром - *степень извлечения R*:

$$R = \frac{n^O}{n^O + n^B} \quad (9.9)$$

где n^O -

количество извлеченного вещества (количество вещества в органической фазе); n^B - количество вещества, оставшегося в водной фазе.

Подставив в (9.9) соотношения:

$$n^O = c^O V^O \quad (9.10)$$

$$n^B = c^B V^B \quad (9.11)$$

$$D = \frac{c^O}{c^B} \quad (9.12)$$

легко

получить

$$R = \frac{n^O}{n^O + n^B} = \frac{D}{D + \frac{V^B}{V^O}} \quad (9.13)$$

где e^O и e^B -

суммарные концентрации вещества в органической и водной фазах

соответственно; V^o и V^s - объемы органической и водных фаз соответственно; D - коэффициент распределения.

Извлечение вещества тем полнее, чем больше коэффициент распределения, и зависит от соотношения объемов фаз; при одном и том же коэффициенте распределения вещество извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы.

Экстракции способствует:

1. Малый электрический заряд экстрагируемой частицы (лучше заряд вообще нейтрализовать путем связывания в нейтральный комплекс).
2. Большие размеры частиц экстрагируемой формы (крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды).
3. Большая растворимость в органической фазе.
4. Большая энергия сольватации и меньшая гидратации.

По способу проведения экстракция может быть *однократной, многократной, непрерывной и противоточной*.

При *однократной экстракции* экстрагент в один прием добавляется к водной фазе. Эффективность такой экстракции оценивается степенью извлечения, рассчитываемой по формуле (9.13).

Для увеличения полноты извлечения экстрагирование следует проводить последовательно небольшими порциями экстрагента. Такая экстракция называется многократной или дробной. Чтобы найти степень извлечения при дробной экстракции, вычислим вначале долю вещества, остающегося в водной фазе после первой экстракции:

$$(1 - R) = 1 - \frac{D}{D + \frac{V^B}{V^O}} = \frac{\frac{V^B}{V^O}}{D + \frac{V^B}{V^O}} = \frac{1}{D \frac{V^O}{V^B} + 1} \quad (9.14)$$

После n -кратной экстракции доля неизвлеченного вещества уменьшится в n раз:

$$(1 - R) = \left[\frac{1}{D \frac{V^o}{V^B} + 1} \right]^n \quad (9.15)$$

Поэтому степень извлечения вещества после n -кратной экстракции будет описываться уравнением:

$$R = 1 - \left[\frac{1}{D \frac{V^o}{V^B} + 1} \right]^n \quad (9.16)$$

Расчеты

показывают, что для достижения степени извлечения близкой к единице, как правило, достаточно провести не более 5-6 экстракций.

Многократная экстракция эффективнее однократной. Однако она характеризуется большей трудоемкостью и большими энергозатратами.

Непрерывная экстракция - осуществляется при непрерывном и относительном перемещении двух фаз. Фаза с извлекаемым веществом, обычно водная, остается неподвижной, а через нее «пробулькивает» органическая фаза. Аналитическое выражение для расчета степени извлечения при непрерывной экстракции легко получить из (9.16), если принять во внимание, что при непрерывной экстракции V^o много больше единицы и последней можно пренебречь. Тогда, приняв во внимание, что при большом n степенная функция стремится к экспоненте, получим:

$$R = 1 - e^{\left(-D \frac{V^o}{V^B} \right)} \quad (9.17)$$

Впротивоточной экстракции - не смешивающиеся фазы непрерывно двигаются навстречу друг другу. Метод отличается высокой эффективностью. Однако требует больших объемов исходного материала.

Если коэффициенты распределения разделяемых веществ мало отличаются друг от друга, используют *распределительную хроматографию*. В этом случае разделение проводят в специальной хроматографической колонке. Колонка заполняется тонкоизмельченным твердым телом с большой площадью поверхности. На поверхности твердого тела удерживается одна из жидких фаз, а другая жидкая фаза протекает через колонку.

Пример 9.2.

Сравните полноту извлечения при однократной и трехкратной экстракции 0.5 г пенициллина из 1 дм³ производственной жидкости амилацетатом (0.3 дм³).

Коэффициент распределения пенициллина $D = 25$. Коэффициенты активности можно принять равными единице.

Решение.

Для расчета степени извлечения в однократной экстракции воспользуемся формулой (9.13):

$$R = \frac{25}{25 + \frac{1}{0.3}} = 0.883$$

а для вычисления степени извлечения при трехкратной экстракции — формулой (9.16):

$$R = 1 - \left[\frac{1}{25 \frac{0.1}{1} + 1} \right]^3 = 0.976$$

Массу

извлеченного вещества найдем как произведение массы исходного вещества на степень извлечения:

$$m_I = 0.5 \times 0.883 = 0.44 \text{ г.}; m_3 = 0.5 \times 0.976 = 0.488 \text{ г.}$$

Тогда для неизвлеченного вещества получим:

$$m_I^0 = 0.5 - 0.44 = 0.06 \text{ г.}; m_3^0 = 0.5 - 0.488 = 0.012 \text{ г.}$$

Таким образом при трехкратном экстрагировании неизвлеченного пенициллина остается в 5 раз меньше, чем при однократном.

§9.8. Экстракция типа твердое тело – жидкость

В фармации, кроме экстракции из жидкой фазы, широко применяется экстракция из твердой фазы, например для извлечения из растительного сырья различных масел и других физиологически активных веществ. Такой вид экстракции называется экстракцией типа твердое тело - жидкость.

Экстрагированием в системе твердое тело - жидкость называется извлечение одного или нескольких компонентов из сложного твердого тела путем избирательной растворимости.

В качестве растворителя применяется жидкость (экстрагент), в которой хорошо растворяется извлекаемый компонент и плохо - другие составляющие твердого тела.

Известны примеры, когда второй фазой (экстрагентом) может быть расплав какого-либо органического вещества (например, нафталин), содержащий органический реагент. После распределения вещества фазы охлаждают, расплав застывает, и его отделяют от водной фазы. В некоторых экстракционных системах органическая или водная фаза может расслаиваться с образованием трехфазной системы, причем одна из фаз - часто очень небольшая по объему - содержит практически все экстрагируемое соединение.

При экстракции твердое тело - жидкость, извлекаемое вещество может находиться в порах либо в виде жидкого раствора, заполняющего поры, либо в виде твердого вещества. В первом случае экстракция связана с диффузией растворенного вещества из порового объема в окружающую жидкую среду, во втором диффузии предшествует растворение извлекаемого вещества. Процесс экстракции может включать растворение, но экстрагирование и растворение - разные вещи. В условиях растворения движущаяся жидкость непосредственно контактирует с поверхностью растворения на протяжении всего процесса. При переходе в основную массу жидкости вещества диффундируют сквозь пограничный слой, сопротивление которого невелико. При экстрагировании твердого вещества из пористых частиц это вещество растворяется и диффундирует в основную массу жидкости, в то время как инертный пористый слой остается в неизменном виде. Такого рода процесс сначала протекает у поверхности пористой частицы, благодаря чему здесь возникает периферийный слой, который содержит заключенную в порах неподвижную жидкость и не содержит извлекаемого вещества в твердом виде. Этот слой, растущий по толщине, отделяет движущуюся жидкость от извлекаемого твердого вещества. Диффузионное сопротивление такого слоя значительно превышает диффузионное сопротивление пограничного слоя при растворении, поэтому скорость растворения вещества значительно выше скорости извлечения того же вещества из пористых тел.

Теория экстракции типа твердое тело - жидкость строится по аналогии с теорией гетерогенных реакций (см. главу 17).

Вопросы для самопроверки

1. На каком законе основана экстракция?

2. На каком законе основано разделение азеотропных смесей ректификацией?
3. С какой целью применяется зонная плавка?
4. Что такое фракционная перегонка?
5. Зачем применяется перегонка с водяным паром?
6. Каким образом строят диаграммы состояния бинарных систем, компоненты которой неограниченно смешиваются между собой в жидком виде и ограниченно смешиваются в твердом виде?
7. В чем заключается дифференциальный термический анализ?
8. Что собой представляет ректификационная колонна?
9. Сколько экстракций нужно провести, чтобы извлечь йод на 99% из 4 дм³ водного раствора с концентрацией 0.1 г/дм³, если йод экстрагируется порциями сероуглерода по 100 мл. Коэффициент распределения $D = 59$.

Ответ: 2 экстракции.

ГЛАВА 10. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

§10.1. Растворы электролитов

Электролитами называют вещества, которые при растворении распадаются на ионы.

Различают слабые и сильные электролиты. Сильные электролиты в растворе полностью распадаются на ионы. К таким электролитам относятся сильные кислоты и основания, а также соли.

Слабые электролиты в растворе распадаются на ионы частично. К слабым электролитам относятся карбоновые кислоты, аммиак, амины, фенолы и др.

Количество ионов каждого знака определяется стехиометрическими коэффициентами в формуле электролита при соблюдении закона электронейтральности, в соответствии с которым сумма положительных зарядов должна быть равна сумме отрицательных. Таким образом, несмотря на наличие ионов, раствор остается электронейтральным.

Электролиты, молекулы которых распадаются на два иона, называются *бинарными* или *симметричными*. Если при этом образуются однозарядные ионы, электролит относится к типу 1, 1-валентных (NaCl, KBr и т.д.), если двухзарядные - к типу 2, 2-валентных (MgSO₄, ZnSO₄ и т.д.). Для несимметричных электролитов (K₂SO₄, MgCl₂ и т.п.) тип электролита также устанавливается по заряду ионов - K₂SO₄ относится к типу 1, 2 - MgCl₂ к 2, 1-валентных и т.п.

Процесс распада растворенного вещества на ионы называют *электролитической диссоциацией* (Аррениус, 1883-1887). Распад на ионы происходит независимо от того, подвергается или не подвергается вещество действию электрического тока. Существенной особенностью электролитической диссоциации является ее динамический характер. В растворе непрерывно происходят многократные акты диссоциации элект-

ролита на ионы и соединение ионов в молекулу. Многократность повторения этих актов приводит к тому, что при равновесии в растворе устанавливаются некоторые равновесные концентрации ионов и молекул, не меняющиеся во времени. При изменении условий (концентрации, температуры и т.п.) число актов распада электролита и соединения ионов в молекулу изменится, что приведет к изменению равновесных концентраций участников процесса. Однако и вновь установившиеся концентрации в растворе также будут неизменны во времени.

Способность электролитов распадаться на ионы количественно оценивают степенью диссоциации (α).

Степенью электролитической диссоциации называют отношение числа молекул распавшихся на ионы n , к исходному числу молекул n_{Σ} :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_{\Sigma}} \quad (10.1)$$

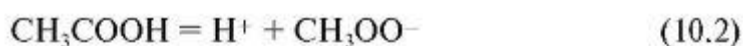
Для сильных электролитов $\alpha = 1$, а для слабых много меньше единицы. Степень диссоциации слабых электролитов зависит от концентрации электролита в растворе.

§10.2. Равновесие электролитической диссоциации

в растворе

Диссоциация слабых электролитов подчиняется закону действующих масс и может быть количественно охарактеризована константой равновесия.

Классическим примером слабого электролита может служить уксусная кислота в разбавленном водном растворе. В таком растворе устанавливается равновесие:



которое можно согласно закону действующих масс представить константой:

$$K_{c,\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_c \quad (10.3)$$

где $[\text{H}^+]$ равновесная концентрация катионов; $[\text{A}^-]$ — равновесная концентрация анионов; $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ — равновесная концентрация ацетат-ионов; $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{HA}]$ - равновесные концентрации молекул кислоты, не распавшихся на ионы.

Константа равновесия K_c , вычисленная при условии, что концентрации выражены в моль на литр, получила название *концентрационной константы диссоциации* (другое наименование - кажущаяся константа диссоциации).

Концентрационная константа диссоциации является величиной безразмерной, поскольку в (10.3) фигурируют приведенные молярные концентрации, т.е. молярные концентрации, отнесенные к концентрации раствора в 1 моль/л.

Концентрационную константу диссоциации можно выразить через степень диссоциации, если воспользоваться концентраций электролита c и определением степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{c} = \frac{[CH_3COO^-]}{c} \quad (10.4)$$

$$[CH_3COOH] = (1 - \alpha) \cdot c \quad (10.5)$$

Подстановка (10.4) и (10.5) в (10.3) позволяет получить:

$$K_{c,CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c} \quad (10.6)$$

откуда

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} \quad (10.7)$$

Уравнение (10.7) называют *законом разведения Оствальда*. При небольших значениях α можно считать $(1 - \alpha) = 1$ и

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} \quad (10.8)$$

Как видно,

степень диссоциации возрастает обратно пропорционально корню квадратному из концентрации электролита. Например, при уменьшении концентрации в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.

Степень диссоциации электролита зависит не только от концентрации, но и от природы растворителя, электролита и температуры.

Электролитическая диссоциация проявляется в сильном отклонении свойств электролитов от идеальных растворов. В частности, ВантГофф обнаружил, что для электролитов существенно возрастает осмотическое давление, в связи с чем потребовалось введение изотонического коэффициента, который в дальнейшем был использован для объяснения других коллигативных свойств электролитов (см. главу 6).

§10.3. Кислотно-основное равновесие

Электрические исследования растворов электролитов являются основой одного из лучших методов изучения равновесий реакций, включающих кислоты, основания и комплексные ионы. Реакции такого типа часто исследуются в водных растворах, причем вода представляет собой исключительный по свойствам растворитель, играющий важную роль в процессах диссоциации кислот и оснований. Термодинамика позволяет понять, почему диссоциация происходит в той степени, какая наблюдается на опыте.

Равновесия в растворах кислот и оснований выделяют в отдельный вид в связи с резким отличием катиона водорода от всех остальных ионов и необычайной важностью реакций с участием протонов для большинства разделов химии. Существует несколько теоретических концепций кислотно-основных превращений. Каждая из них имеет достоинства и недостатки и удовлетворительно описывает определенный круг явлений. Общей теории кислот и оснований нет, да и вряд ли она нужна. Рассматривая столь широкий вопрос, как кислотно-основные превращения, такая теория, выиграв в общности, проиграла бы в конкретности.

Теория Аррениуса была первой научнообоснованной концепцией кислот и оснований. В ее основе лежит электролитическая диссоциация. Согласно Аррениусу, кислоты - это вещества, образующие при диссоциации в водном растворе ионы H^+ , а основания - ионы OH^- . Не оспаривая достоинств теории (например, простые математические соотношения для расчета рН водных растворов), остановимся на недостатках: 1) самым серьезным недостатком является то, что она не объясняет причину диссоциации на ионы. Роль растворителя при диссоциации Аррениусом не рассматривалась; 2) нельзя представить существование катиона H^+ в растворе, как это требует теория; 3) все расчеты оказываются неверными при переходе к неводным растворителям, не учитывает влияние растворителя.

Протолитическая теория Н. Бренстеда и Т. Лоури (1923) смогла во многом восполнить недостатки теории Аррениуса и удачно объяснить практически все процессы в растворах, благодаря чему получила наиболее широкое признание.

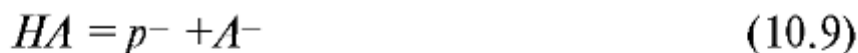
Теория основана на особенностях иона водорода. Протон лишен электронной оболочки, он на пять порядков меньше других ионов и очень подвижен. Вещества, способные отдавать протон, называют *кислотами*, принимающие протон - *основаниями*. Есть вещества, способные быть и донором и акцептором протона, их называют *амфолитами*. Кислотами, основаниями и амфолитами могут быть незаряженные и заряженные соединения. В таблице 10.1. приведены некоторые примеры кислот, оснований и амфолитов.

Таблица 10.1. Некоторые кислоты, основания и амфолиты

Кислота	Основание	Амфолит
HCl	Cl ⁻	
HCOOH	HCOO ⁻	
NH ₄ ⁺	NH ₃	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
H ₃ O ⁺	H ₂ O	H ₂ O

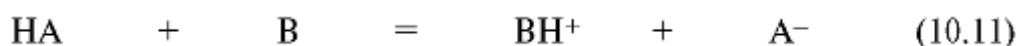
H ₂ O	OH ⁻	H ₂ O
------------------	-----------------	------------------

Обратимые реакции с переносом протона p^- от кислоты HA к основанию B называют кислотно-основными полуреакциями:

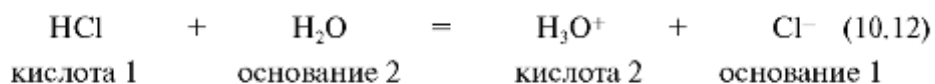


Кислота и получившееся при отдаче протона основание составляют *сопряженную пару*. В уравнениях (10.9), (10.10) одна сопряженная пара: HA и A⁻, а другая BH⁺ и B.

Реакции (10.9), (10.10) в растворах неосуществимы, так как кислота может отдать протон только в присутствии акцептора протона. Все вещества лишь потенциально могут быть кислотами или основаниями, проявлять свои кислотные или основные свойства они могут лишь в протолитической реакции, объединяющей полуреакции (10.9) и (10.10):



кислота 1 основание 2 кислота 2 основание 1 Как можно видеть, при взаимодействии кислоты и основания образуются новые кислота и основание - «нейтрализации» в смысле исчезновения кислоты и основания нет. Процесс самопроизвольно протекает в направлении образования более слабой кислоты и более слабого основания. Например, в реакции

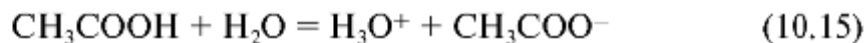


Cl⁻ - ион является сопряженным основанием с кислотой HCl, а ион - сопряженной кислотой с основанием H₂O. Кислотные свойства проявляются только в присутствии акцептора протона, а основные - в присутствии донора протона.

Одним из компонентов протолитической реакции может быть растворитель. Если растворитель (HS) выступает в роли донора протона, то реакцию диссоциации основания (B) и кислоты (HA) можно в общем виде выразить уравнениями:



В воде одинаково возможна диссоциация и кислот и оснований:



В первой реакции вода выполняет роль основания, а во второй - кислоты. Растворители, обладающие и кислотными и основными свойствами, называют *амфипротными*.

Степень взаимодействия растворенной кислоты (основания) с растворителем существенно зависит от его способности отдавать или принимать протон.

Например, $HClO_4$, HCl , HBr и др. в водных растворах

являются сильными кислотами. Если вместо воды в качестве растворителя взять ледяную уксусную кислоту - более слабый акцептор протонов, то лишь хлорная кислота останется сильной. Кислоты HCl и HBr в ледяной уксусной кислоте весьма слабые и реакции диссоциации (например, $HCl + CH_3COOH = CH_3COOH_2^+ + Cl^-$) смещены влево. Растворители, у которых в большей степени выражена способность к выделению протона, чем к его присоединению, называют *протогенными*. В таких растворителях затрудняется диссоциация кислот, но облегчается диссоциация оснований:



Диссоциация кислот вызывается сродством растворителя к протону кислоты.

Чем больше это сродство, тем легче диссоциирует кислота. Растворители, у которых преобладает сродство к протону, называют *протофильными*. В протофильном растворителе (например, жидком аммиаке) очень слабая кислота HCN является сильной. Равновесие реакции $HCN = NH_4^+ + CN^-$ сдвинуто вправо.

Важнейшая особенность амфипротных растворителей (вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины) - способность к передаче протона от одной молекулы растворителя (HS) к другой:



Такие процессы, в которых одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая - основания, называют *автопротолизом*. Катион,

образующийся из молекулы растворителя (SH_2^+), называется *лионий*, а анион (S^-) - *лиат*.

Характеристикой равновесия автопротолиза служит *константа автопротолиза* K_{SH} (другое название - ионное произведение растворителя):

где a_S и a_{SH} — активности лиата и лиония соответственно.

Величина, равная $-\lg a_{SH_2^+}$, обозначается рН (водородный показатель). Соотношения активностей лиония и лиата определяют реакцию среды:

Если активности лиония и лиата равны:

$$a_{SH_2^+} = a_{S^-}, pH = \frac{1}{2} pK_{SH}$$

то среда нейтральная.

Если активность лиония больше активности лиата:

$$a_{SH_2^+} > a_{S^-}, pH < \frac{1}{2} pK_{SH}$$

то среда кислая.

Если активность лиония меньше активности лиата:

$$a_{SH_2^+} < a_{S^-}, pH > \frac{1}{2} pK_{SH}$$

то среда щелочная.

Для воды ион лиония называется *гидроксоний* и условно обозначается H^+ .

Константа автопротолиза воды называется *ионным произведением воды*:

$$K_{H_2O} = a_{OH^-} \cdot a_{H^+} = 1.0 \cdot 10^{-14} \quad (298 \text{ K}) \quad (10.20)$$

Ионные произведения некоторых других растворителей приведены в таблице 10.2.

Таблица 10.2. Ионные произведения некоторых растворителей при 298 К

Растворитель		Относительная диэлектрическая проницаемость
Муравьиная кислота	6.0×10^{-7}	58.5
Вода	1.0×10^{-14}	78.5
Ледяная уксусная кислота	3.6×10^{-15}	6.2
Этилендиамин	5.0×10^{-16}	14.2
Метанол	2.0×10^{-17}	32.6
Этанол	8.0×10^{-20}	24.3
Аммиак	1.0×10^{-33}	22
Диметилформамид	2.0×10^{-26}	36.7

Ионное произведение является важнейшей характеристикой растворителя, так как определяет возможность и полноту протекания всех ре-

акций. При помощи ионного произведения легко вычислить концентрацию ионов лиата и лиония. Так как активности ионов в чистой воде приблизительно равны концентрациям, то для воды $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ моль/л.

Пример 10.1.

Рассчитайте $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе NaOH концентрации 0.2 моль/л при 298 К.

Решение. Поскольку гидроксид натрия - сильный электролит, его вклад в концентрацию гидроксил-ионов составляет 0.2 моль/л. При диссоциации воды также образуются гидроксил-ионы и ионы водорода в равных количествах. Поэтому $[OH^-] = 0.2 + [H^+]$, где $[H^+]$ - вклад диссоциации растворителя в суммарную концентрацию гидроксидионов. Однако $[H^+]$ по сравнению с 0.2 весьма мала, поэтому $[OH^-] = 0.2$ моль/л. Согласно (10.20):

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{0.2} = 5.0 \cdot 10^{-14} \text{ моль / л}$$

Пример

10.2.

Рассчитайте $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе фенобарбитала концентрации 0.1 моль/л при 298 К ($K_{фен} = 1 \times 10^{-7}$).

Решение. Фенобарбитал является слабой кислотой. Согласно уравнению (10.3):

$$[H^+] = [A^-] = \sqrt{K_{фен} \cdot [HA]} \approx \sqrt{K_{фен} \cdot c_{фен}} = \sqrt{1.0 \cdot 10^{-7} \cdot 0.1} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Согласно уравнению (10.20):

$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{1.0 \cdot 10^{-14}}{1.0 \cdot 10^{-4}} = 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ моль / л}$$

Теория

Льюиса появилась одновременно с теорией Бренстеда и Лоури. По Льюису, кислоты - вещества, принимающие пару электронов, основания - вещества, отдающие ее. При этом образуются ковалентные связи. В класс кислот попадают молекулы, образованные атомами с незаполненной восьмизлектронной оболочкой (BF_3 , SO_3), катионы комплексообразователи (Fe^{3+} , Co^{2+} и т.п.), галогениды с насыщенными связями ($TiCl_4$), молекулы с поляризованными двойными связями

(CO_2 , SO_2). В класс оснований - молекулы, содержащие свободные электронные пары (NH_3 , H_2O), анионы, органические соединения с двойными и тройными связями, ароматические соединения. Этот подход широко используется в органической химии («кислоты и основания Льюиса»). Однако теория Льюиса оказалась слишком общей. Она не имеет критерия количественной оценки силы

кислот и оснований, который мог бы служить основой для расчетов кислотно-основных равновесий (например, pH).

Концепция жестких и мягких кислот Пирсона стала развитием теории Льюиса. В соответствии с ней при взаимодействии кислоты-акцептора пары электронов с основанием-донором пары электронов не обязательно получается ковалентная связь, и могут возникать ионная и координационная связи. В круг кислотно-основных реакций включается, таким образом, комплексообразование.

Теория Усановича является сегодня наиболее общей теорией кислот и оснований. Здесь кислотами считают вещества, отдающие катионы или принимающие анионы (или электроны), основаниями - вещества, отдающие анионы (или электроны) и принимающие катионы. Кислоты и основания Усановича включают кислоты и основания Льюиса, окислители и восстановители.

§10.4. Термодинамическая константа диссоциации. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора

Концентрационная константа диссоциации при значительной концентрации электролита ($c > 0.2$ моль/л) перестает быть величиной постоянной. Число ионов в растворе увеличивается, сила взаимодействия их между собой возрастает. Чтобы учесть это взаимодействие, от концентраций переходят к активностям.

Активностью данного компонента называется такая величина, которая при подстановке ее вместо концентрации в соотношения, выражающие связь различных термодинамических свойств идеального раствора с его концентрацией, делает эти соотношения применимыми к данному реальному раствору. В соответствии с этим закон действующих масс диссоциации слабого электролита приобретает вид:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (10.21)$$

Константа диссоциации, выраженная через активности K_a , называется *термодинамической константой диссоциации*. Она остается постоянной при любых концентрациях электролита.

Активность ионов связана с концентрацией коэффициентом активности y (см. §3.8):

$$\begin{aligned} a_{H^+} &= y_+[H^+] \\ a_{A^-} &= y_-[A^-] \end{aligned} \quad (10.22)$$

Коэффициент активности, как и активность, является величиной безразмерной. Размерность в уравнениях (10.22) соблюдается благодаря тому, что в них используется приведенная концентрация.

Подстановка (10.22) в (10.21) позволяет получить связь между термодинамической и концентрационной константами диссоциации:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{y_+[H^+] y_-[A^-]}{y_{HA}[HA]} = K_c \cdot \frac{y_{\pm}^2}{y_{HA}} \quad (10.23)$$

где y_{\pm} — средний ионный коэффициент активности для диссоциированной кислоты $H^+ + A^-$ при условии, что концентрации выражены в моль на литр.

В

разбавленных растворах коэффициенты активности равны единице, а активности становятся численно равными концентрациям.

Коэффициент активности мало зависит от природы раствора, а определяется главным образом ионной силой.

Ионная сила раствора I — это величина, характеризующая силу электростатического взаимодействия ионов в растворе электролита. Она не зависит от природы электролита, и численно равна полусумме произведений концентраций всех ионов на квадрат их формального заряда (валентности):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \quad (10.24)$$

Ионная

сила имеет размерность концентрации (моляльной или мольной), но в отличие от концентрации, за счет квадрата заряда, учитывает больший вклад в электростатическое взаимодействие многозарядных ионов.

При вычислении ионной силы нужно пользоваться истинной ионной концентрацией. В случае слабого электролита эта величина получается умножением концентрации электролита на степень диссоциации. Ионная сила нейтральных молекул принимается равной нулю.

Таблица 10.3. Приближенные значения коэффициентов активности различно заряженных ионов в водной среде

Ионная сила раствора, моль/л	Коэффициент активности		
	Однозарядные ионы	Двухзарядные ионы	Трехзарядные ионы
0	1.00	1.00	1.00
0.0001	0.99	0.90	0.77
0.001	0.97	0.87	0.73
0.002	0.95	0.82	0.64
0.005	0.93	0.74	0.51
0.01	0.90	0.66	0.39
0.1	0.76	0.33	0.08

Пример 10.3.

Каковы ионная сила и активность анионов ацетилсалициловой кислоты (аспирина) в растворе концентрации 0.01 моль/л, если константа диссоциации равна 1×10^{-6} ?

Решение. Согласно уравнению (10.8), степень диссоциации кислоты

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Согласно уравнению (10.23)

$$I = \frac{1}{2}(z_{H^+}^2 \cdot \alpha \cdot c_{HA} + z_{A^-}^2 \cdot \alpha \cdot c_{HA}) = \frac{1}{2}(1^2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 0.01 + 1^2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 0.01) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Из таблицы 10.3. выбираем коэффициент активности 0.99. Отсюда активность анионов ацетилсалициловой кислоты в растворе:

$$a_A = \alpha \cdot \gamma_{\pm} \cdot c = 0.01 \cdot 0.99 \cdot 0.01 = 9.9 \cdot 10^{-5}.$$

§10.5. Гидролиз. Расчет pH гидролизованных растворов

При растворении некоторых солей в воде происходит нарушение равновесия диссоциации воды. Так, например, если исследовать pH

растворов карбоната натрия и сульфата алюминия в воде, то окажется, что раствор Na_2CO_3 обладает щелочными свойствами, а раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - кислотными. Растворы же таких солей, как хлорид натрия или нитрат калия, обладают нейтральными свойствами. Изменение pH некоторых растворов солей, по сравнению с pH растворителя - воды - объясняется тем, что они реагируют с водой. Это явление получило название *гидролиза*. Гидролиз (гидро - вода, лиз - разложение) - разложение вещества водой.

Гидролизом называют реакцию обмена между водой и химическим соединением, в результате которой образуются слабые кислота и основание и ионы гидроксония и гидроксила, создающие кислую или щелочную среду. В результате гидролиза могут образовываться двух- и многоядерные комплексы типа M_2OH^{3+} , $M_2(OH)^{5+2}$ и др., связующими мостиками которых могут быть O, OH, N[^], SO₂, SO₄ и другие атомные группировки.

Гидролиз является частным случаем *сольвизма* - обменного разложения растворенного вещества и растворителя.

Механизм гидролиза для разных типов соединений различен. Гидролиз соединений, распавшихся на ионы, можно рассматривать как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой. Характер и степень распада молекул гидратной оболочки зависят от природы катиона и аниона. Чем сильнее их поляризующее действие, тем в большей степени протекает гидролиз.

В соответствии с акцепторной способностью катионов и электродонорной способностью анионов, с величиной их заряда и размерами возможны несколько вариантов взаимодействия.

1. Если соединение при диссоциации образует катионы (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ba²⁺ и т.п.) и анионы (Cl⁻, Br⁻, I⁻ и др.), которые слабо поляризуют молекулы гидратной оболочки, гидролиз практически не протекает и pH среды не изменяется (например, NaCl + H₂O).

2. Если соединение при диссоциации образует катионы, которые сильно поляризуют молекулы гидратной оболочки, и анионы, слабо влияющие на них, то происходит гидролиз по катиону. По катиону гидролизуются лекарственные вещества, представляющие собой гидрохлориды органических оснований. При этом происходит подкисление среды. Например, в реакции

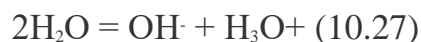


сокращенное ионное уравнение которой



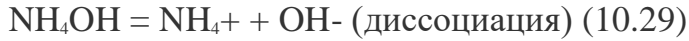
образуется избыток ионов гидроксония, делающий реакцию среды кислой.

Вода в результате автопротолиза диссоциирует по уравнению:



Ионы NH_4^+ , связывая ионы OH^- , смещают равновесие диссоциации воды в правую сторону.

Нетрудно видеть, что гидролиз иона по существу является процессом обратным диссоциации:



В процессе гидролиза происходит присоединение ионов гидроксила к ионам NH_4^+ . При диссоциации основания, наоборот, ионы гидроксила отщепляются от иона аммония.

Константа равновесия ($-K_{\text{равн}}$) реакции (10.26) и константа гидролиза (K_{Γ}) соответственно равны:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (10.30)$$

$$K_{\Gamma} = K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}]^2 = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (10.31)$$

Равновесная концентрация воды является величиной постоянной, и поэтому она включена в константу гидролиза (10.31).

В соответствии с (10.20) концентрацию ионов гидроксония можно представить как отношение ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и равновесной концентрации ионов гидроксила. Тогда из (10.31) получим:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}} \quad (10.32)$$

где $K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}$

концентрационная константа диссоциации слабого основания.

Объединение двух последних уравнений позволяет записать:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}} \quad (10.33)$$

При

гидролизе образуются NH_4OH и H_3O^+ в равных количествах, поэтому $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Концентрация катионов соли NH_4^+ , не подвергшихся гидролизу, равна разности между исходной концентрацией соли и концентрацией образовавшихся ионов гидроксония:

Отсюда

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_{NH_4Cl}}{K_{c, NH_4OH}}} \quad (10.34)$$

или в общем виде

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_{BA}}{K_{c, BOH}}} \quad (10.35)$$

Логарифмирование уравнения (10.35) дает

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg c_{BA} + \frac{1}{2} \lg K_{c, BOH} = 7 - \frac{1}{2} pK_{c, BOH} - \frac{1}{2} \lg c_{BA} \quad (10.36)$$

Степень

гидролиза, т.е. отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к исходному числу молекул, равна:

$$\beta = [H_3O^+]/c_{BA} \quad (10.37)$$

Чем

больше концентрация соли, тем меньше степень гидролиза. Степень гидролиза зависит от константы диссоциации соли и температуры.

3. Если соединение при диссоциации в растворе образует слабополяризующие катионы и сильнополяризующие анионы, то происходит гидролиз по аниону, в результате которого создается щелочная среда. Например, растворы лекарственных веществ барбитурата натрия, кофеина бензоата натрия и других имеют щелочную реакцию. В об-

щем гидролизу по аниону подвержены соли сильных оснований и слабых кислот.

Аналогичный вывод и рассуждения при рассмотрении гидролиза подобных солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием (например, соль уксусной кислоты едкого натра - CH_3COONa), приводят к выражениям для константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{c,HA}} \quad (10.38)$$

концентрации ионов:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c_{BA}}{K_{c,HA}}} \quad (10.39)$$

pOH и pH гидролизованного раствора:

$$pOH = -\frac{1}{2} \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg c_{BA} - \frac{1}{2} \lg K_{c,HA} = 7 - \frac{1}{2} pK_{c,HA} - \frac{1}{2} \lg c_{BA} \quad (10.40)$$

$$pH = 14 - (7 - \frac{1}{2} pK_{c,HA} - \frac{1}{2} \lg c_{BA}) \quad (10.41)$$

степени гидролиза:

$$\beta = [OH^-]/c_{BA} \quad (10.42)$$

4. При

гидролизе соли слабого основания и слабой кислоты константу гидролиза и концентрацию ионов водорода рассчитывают по уравнениям:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{c,HA} \cdot K_{c,BOH}} \quad (10.43)$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{c,HA}}{K_{c,BOH}}} \quad (10.44)$$

В практике

приготовления лекарств часто возникает необходимость предотвращения гидролиза лекарственных средств. С этой целью подкисляют (растворы сильных кислот и слабых оснований) или подщелачивают (растворы слабых кислот и сильных оснований). Такие операции сводятся к добавлению одного из продуктов реакции, в связи с чем реакция гидролиза смещается влево.

Гидролиз необходимо учитывать во всех случаях, когда в системе необходимо сохранять постоянное значение pH.

Гидролиз необходимо учитывать во всех случаях, когда в системе необходимо сохранять постоянное значение pH.

§10.6. Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов

В самом широком смысле *буферными* называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава.

Буферные растворы могут быть кислотно-основными - поддерживать постоянное значение pH при введении кислот или оснований; окислительно-восстановительными - сохраняют постоянным потенциал систем при введении

окислителей или восстановителей; известны металлобуферные растворы, в которых поддерживается постоянное значение рМ. Буферный раствор представляет собой сопряженную пару; в частности, кислотнo-основнoй - сопряженную кислотнo-основную пару. К таким растворам относят:

- 1) растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания (CH_3COOH и CH_3COONa);
- 2) растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильную кислоту (NH_4OH и NH_4Cl);
- 3) растворы, содержащие соли многоосновных кислот (NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4).

Для объяснения механизма поддержания рН воспользуемся ацетатным буферным раствором ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$). В такой смеси протекают следующие реакции:



Первая из реакций оказывается почти полностью подавленной из-за большой концентрации ацетат-ионов, вызванной диссоциацией сильного электролита - ацетата натрия.

Если к такому раствору добавить сильную кислоту, то ионы водорода будут взаимодействовать с анионами с образованием молекул уксусной кислоты и реакция среды не изменится. Если к раствору добавлять

сильное основание, то гидроксид-ионы будут взаимодействовать с ионами водорода (или с молекулами CH_3COOH), хоть и в небольшом количестве, но содержащимися в растворе. Образование воды не влияет на реакцию среды. Пошедшие на реакцию с OH^- ионы водорода будут компенсированы за счет смещения равновесия реакции диссоциации CH_3COOH вправо.

Аналитическое выражение для расчета рН буферного раствора легко получить из уравнения для константы диссоциации:

$$K_{c,HA} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (10.47)$$

разрешив его относительно концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K_{c,HA} \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (10.48)$$

Кислота

HA является слабой, а значит, в растворе такой кислоты концентрация непродиссоциировавших молекул $[\text{HA}] \sim c_{HA}$, где c_{HA} - исходная концентрация

кислоты; концентрация анионов $[A^-]$ в буферном растворе полностью определяется концентрацией сильного электролита c_{BA} - соли слабой кислоты, т.е. $[A^-] \sim c_{BA}$. С учетом этого после логарифмирования (10.48) получим:

$$pH = pK_{с,HA} - \lg \frac{c_{HA}}{c_{BA}} \quad (10.49)$$

Аналогичным образом можно получить выражения для расчета pH буферных систем $NH_4OH + NH_4Cl$ и $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$:

$$pH = 14 - pK_{с,ВОН} + \lg \frac{c_{ВОН}}{c_{BA}} \quad (10.50)$$

$$pH = pK_{с,НР_2O_4} - \lg \frac{c_{NaH_2PO_4}}{c_{Na_2HPO_4}} \quad (10.51)$$

Уравнения

(10.49)-(10.51) показывают, что pH буферного раствора данного состава определяется отношением концентраций кислоты и соли или основания и соли, и поэтому не зависит от разбавления. При изменении объема раствора концентрация каждого компонента изменяется в одинаковое число раз.

Пример 10.4.

Определите pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0.4 моль муравьиной кислоты и 1.0 моль формиата натрия, до разбавления и после разбавления в 50 раз, если $pK_{с,соон} = 3.75$.

Решение. Согласно уравнению (10.49):

$$pH = pK_{с,HA} - \lg \frac{c_{HA}}{c_{BA}} = 3.75 - \lg \frac{0.4}{1.0} = 4.15$$

После

разбавления, концентрация кислоты и соли уменьшится в одинаковое число раз - 50 раз, поэтому pH раствора останется прежним.

Очевидно, что добавлять сильную кислоту или основание к буферному раствору и надеяться на незначительное изменение pH можно лишь в определенных пределах, и для каждого раствора эти пределы различны. Буферную способность раствора количественно оценивают буферной емкостью.

Буферной емкостью π называется количество моль эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы его pH изменился на единицу:

$$\pi = -\frac{dc_{HA}}{dpH} = \frac{dc_{BOH}}{dpH} \quad (10.52)$$

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси:

$$\pi = 2.3 \frac{c_{HA} \cdot c_{A^-}}{c_{HA} + c_{A^-}} \quad (10.53)$$

значения константы диссоциации кислоты и температуры:

$$\pi = 2.3[H^+] \frac{K_c \cdot ([HA] + [A^-])}{(K_c + [H^+])^2} \quad (10.54)$$

Максимум

буферной емкости достигается при $pH = pK_c$ (см. рис. 10.1)

Пример 10.5.

Приготовьте 20 мл буферного раствора с $pH = 4$. *Решение.* Для приготовления буферного раствора выбирают кислоту с $pK_c \sim pH$, обеспечивающей максимальную буферную емкость. Выбе-

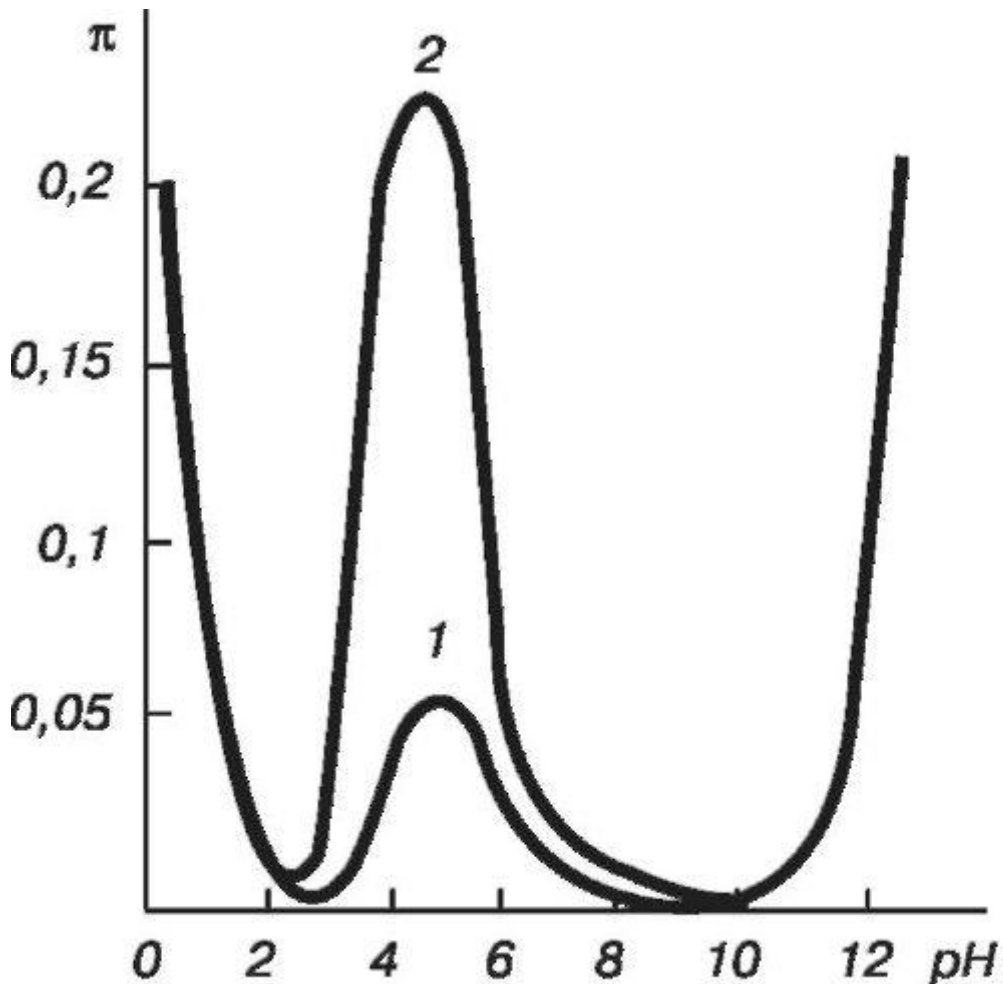


Рис.

10.1. Зависимость буферной емкости от изменения общей концентрации буферной смеси 1 - $c_{буф} = 0.1M$; 2 - $c_{буф} = 0.4M$

рем уксусную кислоту с $pK_c = 4.74$. В качестве соли выбираем CH_3COONa . Для приготовления буферной смеси будем использовать растворы кислоты и соли одинаковой концентрации, что позволит в расчетной формуле (10.49) заменить отношение концентраций $C_{\text{HA}}/C_{\text{BA}}$ отношением объемов $V_{\text{HA}}/V_{\text{BA}}$

$$4 = 4.74 - \lg \frac{V_{\text{HA}}}{V_{\text{BA}}} = 4.74 - \lg \frac{V_{\text{HA}}}{20 - V_{\text{HA}}} = 3 \text{ мл}$$

Откуда

$$0.74 = \lg \frac{V_{\text{HA}}}{20 - V_{\text{HA}}}$$

$$V_{\text{HA}} = 17$$

мл; $V_{\text{BA}} = 20 - 17 = 3$ мл

Буферные растворы применяют как стандартные для определения pH и для поддержания необходимой кислотности среды. Многие биологические системы являются буферными. Например, кровь животных и человека представляет собой сложную буферную систему с pH в пределах 7.3-7.4. Значение pH крови на одном уровне поддерживается белками плазмы, гемоглобином, фосфатами, гидрокарбонатом натрия и угольной кислотой. Система угольная кислота - гидрокарбонат натрия регулирует содержание кислорода и оксида углерода в крови.

Вопросы для самопроверки

1. Напишите выражение для константы и степени диссоциации салициловой кислоты; укажите факторы, от которых зависит степень диссоциации.
2. Напишите уравнение реакции диссоциации триэтиламина в муравьиной кислоте. Что называют основанием в протолитической теории?
3. От каких факторов зависит степень гидролиза соли? Напишите выражение для степени гидролиза.
4. Объясните механизм буферного действия раствора, состоящего из муравьиной кислоты и формиата натрия. От каких факторов зависит буферная емкость?

5. Какова ионная сила раствора, который содержит 0.1 моль/л и 0.2 моль/л CuSO_4 ?

6. Каков pH буферного раствора, приготовленного смешением 20 мл 0.2 М раствора NH_4OH и 50 мл 0.5 М раствора NH_4Cl ?

ГЛАВА 11. СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§11.1. Причины электролитической диссоциации

Теория электролитической диссоциации не сразу получила признание, вызывая протест неспособностью указать движущую силу диссоциации. Она не отвечала на вопросы, откуда берутся огромные силы, способные разорвать молекулу, почему одни вещества являются электролитами, а другие - нет. Ответы на поставленные вопросы были даны только после установления природы химической связи.

Рассмотрим механизм диссоциации, с учетом природы химической связи, на простейшей модели. Представим себе, что ионный кристалл, например кристалл NaCl , внесен в воду. Каждый ион, находящийся на поверхности кристалла, образует вокруг себя электростатическое поле.

Вблизи Na^+ создается поле положительного заряда, а вблизи Cl^- - отрицательное. Влияние этих полей простирается на некоторое расстояние от кристалла. В растворе кристалл со всех сторон окружают беспорядочно движущиеся молекулы воды, представляющие собой электрические диполи (частицы, в которых положительный и отрицательный заряды разнесены друг от друга на некоторое расстояние). Попадая в поле действия электрически заряженных ионов, они изменяют свое движение (рис. 11.1); в непосред-

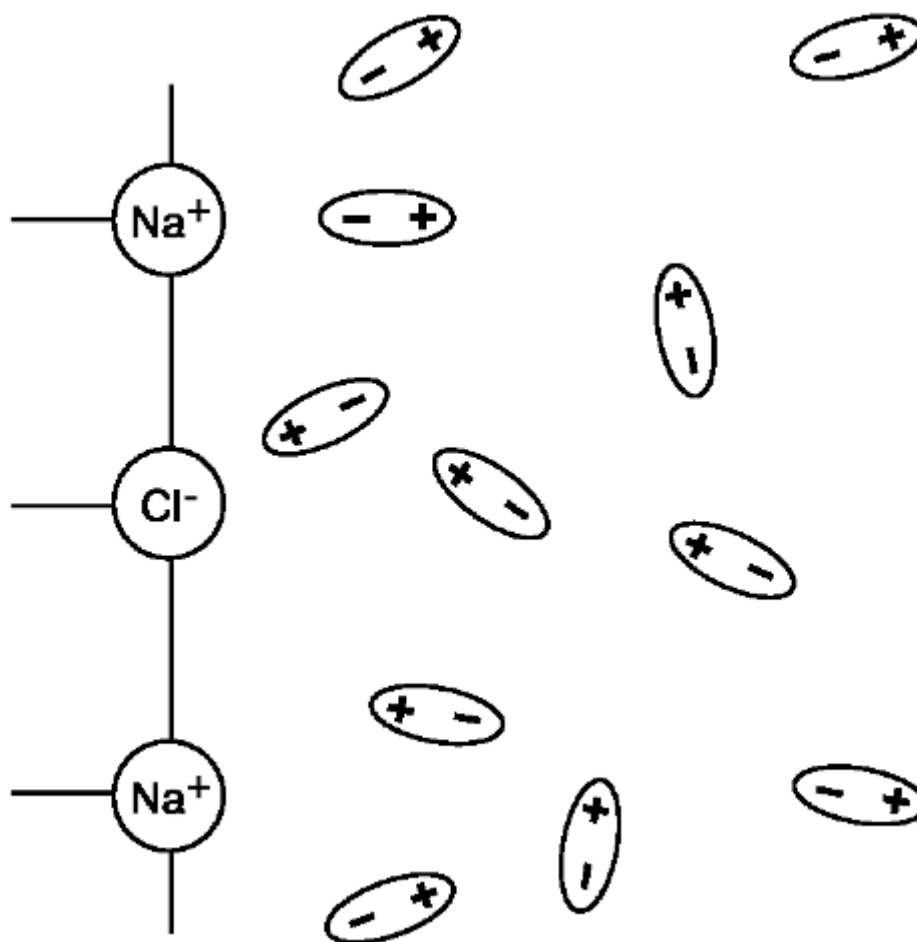


Рис.

11.1. Электролит в воде

вственной близости от кристалла они ориентируются таким образом, что к отрицательно заряженному иону хлора диполи воды оказываются направленными положительно заряженным концом, а к положительно заряженному иону натрия - отрицательным концом. Между ионами и диполями воды действуют электростатические силы притяжения. В результате ион-дипольного взаимодействия выделяется энергия, которая способствует разрыву ионных связей в кристалле и переводению иона из кристалла в раствор (рис. 11.2).

Отделенные друг от друга ионы тотчас же после разрыва связи между ними вплотную окружаются дипольными молекулами воды и становятся полностью гидратированными ионами. Явление взаимодействия ионов с молекулами воды, в результате чего происходит образование гидратной оболочки, называется *гидратацией ионов*. В результате гидратации уменьшается энергия иона и увеличивается порядок в растворителе.

Гидратированные ионы, имеющие противоположные заряды, могут взаимодействовать друг с другом. Но так как ионы движутся в растворе вместе с образовавшимися вокруг них гидратными оболочками, то сила их взаимодействия значительно уменьшена и они способны к самостоятельному существованию.

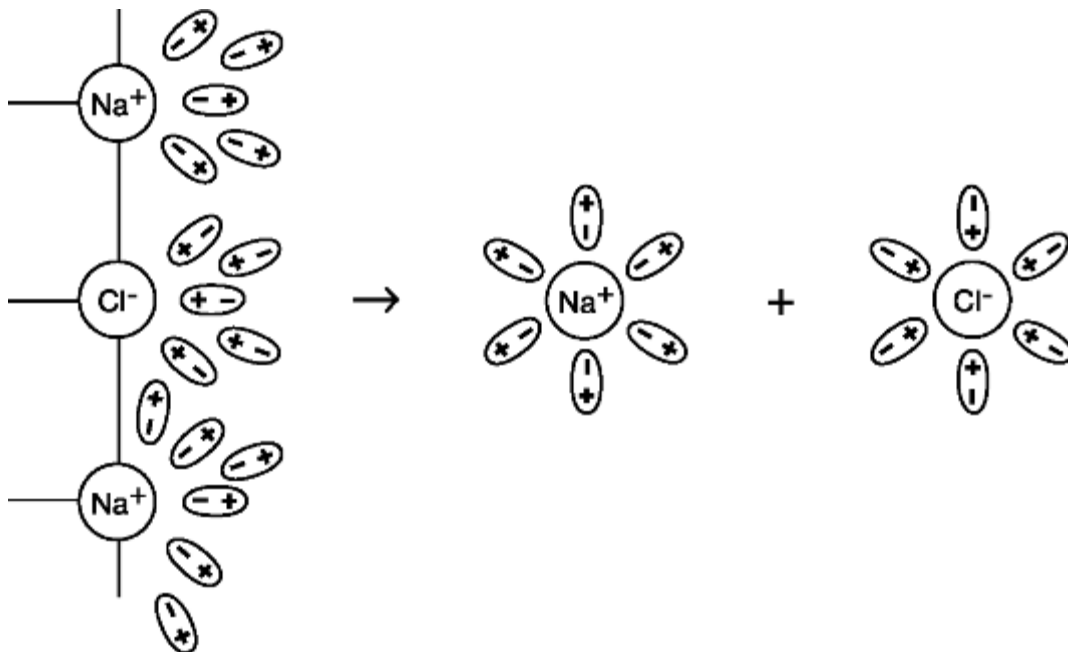


Рис.

11.2. Электролит в процессе диссоциации

Таким образом, механизм диссоциации заключается в переходе ионов электролита в раствор за счет взаимодействия с растворителем. В чисто ионных решетках не существует молекул вещества, и кристалл любой величины представляет собой одну «огромную молекулу». Ионы противоположных знаков, составляющие такую решетку, связаны между собой большими электростатическими силами. При контакте ионов с раствором энергии электростатического взаимодействия ионов в решетке противопоставляется энергия взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя, которая вытягивает ионы решетки в раствор. Если энергия взаимодействия ионов с растворителем становится соизмеримой с энергией ионов в кристаллической решетке, то происходит диссоциация.

Обратим внимание, что при растворении должен уменьшиться изобарный потенциал системы G , а не внутренняя энергия (или энтальпия), которая может как увеличиваться, так и уменьшаться, поскольку движущей силой диссоциации наряду с уменьшением энергии может быть и возрастание энтропии.

Экспериментальные исследования показывают, что во многих случаях при диссоциации энтропия уменьшается, что кажется на первый взгляд

удивительным. Продукты диссоциации имеют больше свободы в движении, чем ион в кристаллической решетке, и поэтому можно было бы ожидать, что энтропия продуктов будет больше, чем энтропия недиссоциированного вещества. Однако, согласно экспериментальным данным, в результате диссоциации довольно часто энтропия уменьшается и соответственно увеличивается «порядок». Это объясняется участием в реакции молекул воды, которые не входят в стехиометрическое уравнение диссоциации. Молекулы воды, обладая диполями, стремятся ориентироваться по отношению к ближайшему иону. Таким образом, диссоциация вещества, сопровождается ориентацией определенного количества молекул воды, и соответствующее уменьшение энтропии перекрывает возрастание этой величины за счет образования двух частиц из одной.

Взаимодействие дипольных молекул растворителя с веществом может привести к образованию раствора электролита даже при растворении веществ, имеющих молекулярную решетку, решетку промежуточного типа или находящихся в газообразном состоянии. В этом случае взаимодействие приводит к образованию новых молекул или молекулярных комплексов, которые в данном растворителе способны диссоциировать на ионы.

§11.2. Активности электролитов

Если растворенное вещество не диссоциирует, то его активность равна произведению концентрации и коэффициента активности. Коэффициент активности при бесконечном разбавлении стремится к единице. Если же растворенное вещество представляет собой сильный электролит, который полностью диссоциирует в растворе, то выражение для активности усложняется.

Химический потенциал сильного полностью диссоциированного электролита HA равен сумме химических потенциалов ионов H^+ и A^- :

$$\mu_{HA} = \mu_{H^+} + \mu_{A^-} \quad (11.1)$$

$$\mu_{HA}^0 + RT \ln a_{HA} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+} + \mu_{A^-}^0 + RT \ln a_{A^-} \quad (11.2)$$

где μ_{HA}^0 — химический потенциал HA при активности, равной единице; $\mu_{H^+}^0$ и $\mu_{A^-}^0$ — химические потенциалы катиона и аниона при их активностях, равных единице. Поскольку $\mu_{HA}^0 = \mu_{H^+}^0 + \mu_{A^-}^0$, из уравнения (11.2) следует, что

$$a_{HA} = a_{H^+} \cdot a_{A^-} \quad (11.3)$$

Активности катиона и аниона можно выразить в виде произведения моляльной концентрации b и коэффициентов активности γ_+ и γ_- соответственно катиона и аниона:

$$a_{H^+} = \gamma_+ \cdot b \quad (11.4)$$

$$a_{A^-} = \gamma_- \cdot b \quad (11.5)$$

Тогда

$$a_{HA} = (\gamma_+ \cdot b) \cdot (\gamma_- \cdot b) = \gamma_{\pm} \cdot b^2 \quad (11.6)$$

где γ_{\pm} средний коэффициент активности 1, 1-валентного электролита, который согласно (11.6) равен:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2} \quad (11.7)$$

Средний

ионный коэффициент активности является важной величиной, поскольку его можно определить экспериментально, в то время как коэффициенты активности отдельных ионов опытным путем определить нельзя. Принимается, что по мере приближения концентрации электролита к нулю средний ионный коэффициент активности стремится к единице.

Можно показать, что в случае молекул, распадающихся на многовалентные ионы, выражение для среднего ионного коэффициента принимает вид:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)} \quad (11.8)$$

где ν_+ и ν_- — соответственно число катионов и число анионов, на которые распадается молекула в растворе.

Активности электролитов в уравнениях можно заменять на выражения, содержащие концентрацию и средний ионный коэффициент активности.

Зная коэффициент активности, можно определить другие свойства раствора, в том числе среднюю моляльность b_{\pm} , среднюю ионную молярность c_{\pm} и активность a_{\pm} :

$$b_{\pm} = ((v_+)^{\nu_+} \cdot (b_+)^{\nu_+} \cdot (v_-)^{\nu_-} \cdot (b_-)^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (11.9)$$

$$c_{\pm} = ((v_+)^{\nu_+} \cdot (c_+)^{\nu_+} \cdot (v_-)^{\nu_-} \cdot (c_-)^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} \quad (11.10)$$

$$a_{\pm} = b_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \quad (11.11)$$

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \quad (11.12)$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$

§11.3.

Особенности свойств сильных электролитов. Теория Дебая-Хюккеля
Сильные электролиты полностью диссоциируют на ионы, и тем самым создают большую концентрацию заряженных частиц в растворе. В этих условиях электростатическое взаимодействие между ионами приобретает значительную роль. Вследствие взаимодействия концентрация положительных ионов вблизи отрицательного и соответственно концентрация отрицательных ионов вблизи положительного несколько повышаются по сравнению со средней концентрацией в растворе. Притяжение между ионом и окружающей его ионной атмосферой приводит к уменьшению коэффициента активности электролита. Этот эффект заметнее в случае многовалентных ионов и для растворителей с меньшей полярностью, в которых электростатическое взаимодействие проявляется сильнее.

Дебай и Хюккель показали, что коэффициент активности γ_i иона i с зарядом Z_i выражается формулой:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (11.13) \quad \text{где } I -$$

ионная сила раствора; $A = 0.509$. Если I измеряется в моль/кг, то размерность A - $\text{кг}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2}$ и размерности сокращаются; в результате величина в правой части (11.13) оказывается безразмерной, как и должно быть, потому что слева стоит логарифм.

Уравнение (11.13) получило название предельного закона Дебая-Хюккеля. Его, если принять во внимание, что активности электролитов в уравнениях можно заменять на выражения, содержащие концентрацию и средний ионный коэффициент активности, можно переписать в виде:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \sqrt{I} \quad (11.14) \quad \text{Теория}$$

Дебая-Хюккеля оказалась очень полезной для объяснения свойств

электролитов. Она представляет собой предельный закон для малых концентраций в том же смысле, в каком закон идеальных газов является предельным законом для низких давлений. Уравнение (11.13) превосходно согласуется с экспериментом при значениях ионной силы, меньших 0.01. При более высоких значениях ионной силы можно воспользоваться уточненными уравнениями предельного закона Дебая-Хюккеля, составленными последователями их теории.

Пример 11.1.

При диссоциации молекулы 1, 1-валентного электролита образуется один катион и один анион, Чему равны c_{\pm} , y_{\pm} , a_{\pm} ?

Решение. Так как $\nu_+ = \nu_- = 1$, то $\nu_+ + \nu_- = 2$; то

$$y_{\pm} = \sqrt{y_+ \cdot y_-}; c_{\pm} = \sqrt{c_+ \cdot c_-}; a_{\pm} = c_m \cdot y_{\pm}$$

Пример 11.2.

При диссоциации 1, 2-валентного электролита Na_2SO_4 образуется два катиона и один анион. Чему равны c_{\pm} , y_{\pm} , a_{\pm} ?

Решение. Так как $\nu_+ = 2$; $\nu_- = 1$, то $\nu_+ + \nu_- = 3$; отсюда

$$y_{\pm} = \sqrt[3]{y_+^2 \cdot y_-} = \sqrt[3]{y^3};$$

$$c_{\pm} = \sqrt[3]{2^2 c_+^2 \cdot 1^2 c_-} = \sqrt[3]{2^2 c^3} = c \sqrt[3]{4};$$

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot y_{\pm} = c \sqrt[3]{4} \cdot \sqrt[3]{y^3} = c y_{\pm} \sqrt[3]{4}$$

Пример 11.3.

Рассчитайте коэффициент активности и активную концентрацию изотонического раствора хлорида натрия для инъекций при температуре 298 К, если его концентрация 0.45 мас. долей %.

Решение. Переводят процентную концентрацию в молярную

$$0.45 \text{ г}/M_{\text{NaCl}} = 4.5 / 58.5 = 0.075 \text{ моль/л}$$

Рассчитывают ионную силу раствора:

$$I = 1/2 (0.075 \cdot 1^2 + 0.075 \cdot 1^2) = 0.075 \text{ моль/л}$$

Используя предельный закон Дебая, находят коэффициент активности:

$$\lg y_{\pm} = -0.0509 \sqrt{0.075} = -0.14; y_{\pm} = 0.72$$

Отсюда

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot y_{\pm} = 0.075 \cdot 0.72 = 0.054 \text{ моль/л}$$

§11.4.

Основные понятия теории ассоциации

Теория П. Дебая и Э. Хюккеля объяснила свойства растворов сильных электролитов. Однако с помощью этой теории невозможно объяснить наличие аномальной электрической проводимости, впервые обнаруженной И.А.

Каблуковым (1870) при исследовании растворов в амиловом спирте. Обычно удельная электрическая проводимость концентрированных растворов уменьшается с добавлением электролита. И.А. Каблуков выявил факт увеличения удельной электрической проводимости с дальнейшим ростом концентрации хлороводородной кислоты. Подобная концентрационная зависимость удельной электрической проводимости была впоследствии обнаружена в других неводных растворах. Современные теории растворов электролитов объясняют аномальную электрическую проводимость образованием ионных ассоциатов. В определенной области концентраций в растворе образуются ионные пары типа $K^+ A^-$, уменьшающие электрическую проводимость. При увеличении концентрации к ионной паре присоединяется третий ион. Образуются тройники типа $K^+ A^- K^+$ и $A^- K^+ A^-$, обладающие электрическим зарядом и способные переносить ток. В связи с этим удельная электрическая проводимость растёт.

Теория образования ионных ассоциатов впервые предложена В.К. Семенченко (1924), а затем детально разработана Н. Бьеррумом (1926). В теории ионной ассоциации доказано, что ионы образуют ассоциат, если находятся на расстоянии, меньшем $3.75 \cdot 10^{-10} z_K z_A$ м. Константа ассоциации K_{acc} связана с константой диссоциации K_c уравнением:

$$K_{acc} = K_c^{-1} \quad (11.15)$$

§11.5. Понятие сольватации ионов

Ионы взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами растворителя. Характер взаимодействия различен и зависит от типа и природы сил, действующих между ними (короткодействующих или далекодействующих). Взаимодействие за счет короткодействующих сил разделяют на сильное и слабое.

Сильное химическое взаимодействие наблюдается между ионами и молекулами растворителя и сопровождается обобщением электронов. Примерами могут служить взаимодействие между H^+ и H_2O , между ионами металлов и воды, приводящие к образованию иона гидроксония H_3O^+ , аквакомплексов типа $Cr(H_2O)_6^{3+}$.

Слабое химическое взаимодействие, наблюдаемое между молекулами и ионами с образованием комплексов типа $HA \dots A^-$, приводит к *сольватации*.

Сольватацией называют совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе за счет взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя.

Согласно теории сольватации, вокруг частицы растворенного вещества расположены две сольватные оболочки: первичная и вторичная. В первичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, совершающие движение в растворе вместе с частичкой растворенного вещества. Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называется координационным числом сольватации. Его величина зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Во вторичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся от частицы растворенного вещества на большом расстоянии. Сольватация сильно проявляется в водных растворах электролитов за счет взаимодействия ионов с дипольными молекулами воды (гидротация). Термическая устойчивость сольватов определяется изобарным потенциалом сольватации $\Delta G_{\text{соль}}$. Так как $\Delta G_{\text{соль}} = \Delta H_{\text{соль}} - T\Delta S_{\text{соль}}$, то чем меньше $\Delta G_{\text{соль}}$, тем устойчивее комплекс. Основной вклад в величину $\Delta G_{\text{соль}}$ вносит энтальпия сольватации $\Delta H_{\text{соль}}$, которую находят из соотношения:

где $\Delta H_{\text{инт}}$ — первая интегральная теплота растворения вещества в данном растворителе; $\Delta H_{\text{реш}}$ — энергия кристаллической решетки растворенного вещества.

$$\Delta H_{\text{соль}} = \Delta H_{\text{катион}} + \Delta H_{\text{анион}} \quad (11.17)$$

где $\Delta H_{\text{катион}}$ и $\Delta H_{\text{анион}}$ — энтальпии сольватации, соответственно катиона и аниона. Энергию кристаллической решетки можно рассчитать по формуле М. Борна и А.Ф. Капустинского, а энтальпии растворения веществ экспериментально определить, например, с помощью калориметра.

Вопросы для самопроверки

1. Что является движущей силой диссоциации?
2. Что называется атмосферой и от каких факторов зависит ее толщина?
3. Как зависит коэффициент активности от концентрации?
4. Рассчитайте средний коэффициент активности для водных растворов MgCl_2 при концентрациях 0.002 и 0.01 моль/кг.
5. Что называется сольватацией?

6. Чему равна константа ассоциации амидопирина в водном растворе, если константа диссоциации 1×10^{-7} ?

7. От каких факторов зависит устойчивость сольватов?

ГЛАВА 12. РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§12.1. Общие положения

Электродом (от греческого hodo's - путь) называют участок электрической цепи, обычно представляющий собой электропроводящую фазу, служащий для гальванической связи с внешней цепью.

При опускании электрода в раствор возникают *электродные процессы*.

К электродным процессам относят две группы процессов, тесно связанных между собой. Во-первых, процессы *возникновения разности электрических потенциалов* и, следовательно, электрического тока в результате протекания химической реакции (например, гальванический элемент). Во-вторых, обратные им химические процессы, которые возникают при пропускании электрического тока через раствор (*электролиз*).

Эти две группы процессов во многих случаях являются взаимно обратимыми (свинцовый аккумулятор) и всегда связаны с изменением заряда атомов (ионов) или атомных групп, т.е. представляют собой окислительно-восстановительные реакции.

§12.2. Феноменология возникновения электродного потенциала

При опускании электрода в раствор электрод приобретает относительно раствора некоторый потенциал. Причина этого - электродный процесс: реакция между компонентами фаз, в результате которой происходит переход электрических зарядов из одной фазы в другую. Каждая из фаз при этом приобретает электрический заряд и на границе их раздела создается *двойной электрический слой*, которому соответствует *скачок потенциала*.

Электрический потенциал является энергетической характеристикой точки, находящейся в электрическом поле. Он измеряется потенциальной энергией единичного положительного заряда, находящегося

в этой точке, и численно равен работе электрических сил по переносу единичного положительного заряда из данной точки на бесконечность.

Существует множество теорий, объясняющих механизм формирования скачка потенциала на границе раствор-металл. Наиболее признанной является сольватационная теория электродного потенциала, основы которой были заложены Л.В. Писаржевским (1912-1914). Согласно ей скачок потенциала на границе раствор-металл обусловлен двумя процессами: 1) диссоциацией атомов металла на ионы внутри металла; 2) сольватацией ионов металла, находящихся на поверхности металла, при соприкосновении его с раствором, содержащим молекулы растворителя.

В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в водный раствор CuSO_4 . Химический потенциал ионов меди в металле при данной температуре можно считать постоянным, тогда как химический потенциал ионов меди в растворе зависит от концентрации соли. В общем случае эти химические потенциалы неодинаковы. Пусть концентрация CuSO_4 такова, что химический потенциал ионов меди, окруженных сольватной оболочкой, в растворе меньше химического потенциала этих ионов в металле. Тогда при погружении металла в раствор

возникнет движущая сила для перехода ионов Cu^{2+} из кристаллической решетки металла в раствор, реализации которого препятствует химическая связь ионов с решеткой. Дипольные молекулы растворителя, ориентируясь в поле поверхности металла, наоборот, способствуют выходу ионов из кристаллической решетки. В результате часть ионов Cu^{2+} покинет нейтральную кристаллическую решетку и гидратируется, а поверхность электрода окажется заряженной отрицательно. Этот заряд будет препятствовать дальнейшему переходу ионов Cu^{2+} в раствор. Возникнет *двойной электрический слой* (рис. 12.1) и установится электрохимическое равновесие, при котором химические потен-

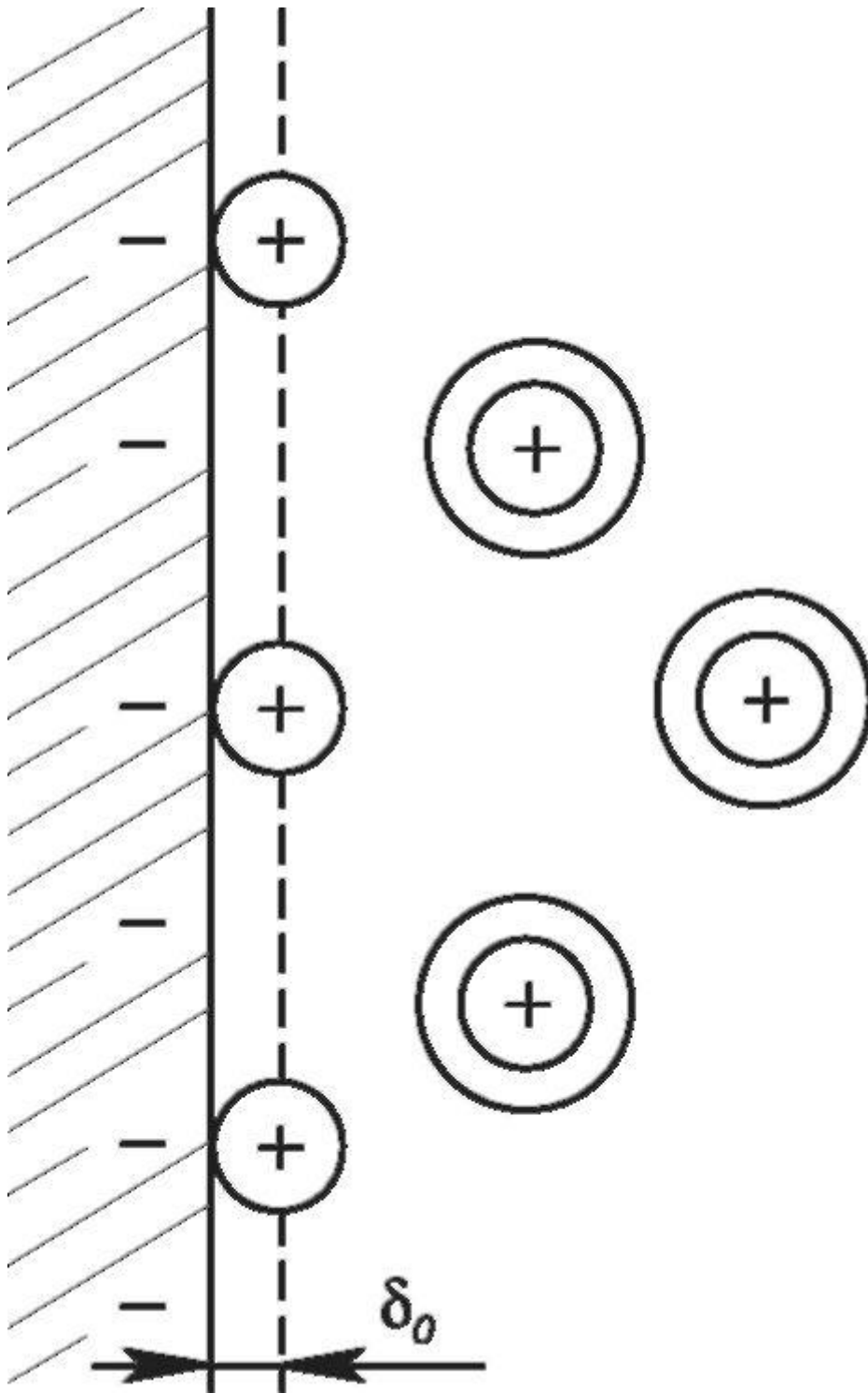


Рис. 12.1. Двойной

электрический слой

циалы ионов в металле и в растворе будут отличаться на величину разности потенциалов двойного электрического слоя:

$$2F\phi = \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{металл}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{раствор}} \quad (12.1)$$

где $2F\phi$ — работа по переносу заряда $2F$ (заряд 1 моль Cu^{2+}) из одного слоя двойного электрического слоя в другой; $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{металл}}$; $\mu_{\text{Cu}^{2+}, \text{раствор}}$ — химические потенциалы ионов меди соответственно в металле и растворе.

Электрохимическое равновесие носит динамический характер; ионы, образующие двойной электрический слой, постоянно обновляются, однако поток катионов из раствора в металл равен потоку катионов из металла в раствор, поэтому потенциал электрода при неизменных условиях сохраняет свое значение. Его величина зависит от природы материала электрода и растворителя, от концентрации ионов в растворе, составляющих двойной электрический слой, и от температуры.

Известен еще один вид равновесия, который устанавливается между фазами, содержащими несколько ионов, один из которых легко проходит через межфазную границу, а для других такой переход затруднен в силу пространственных или химических причин: на границах стекло-раствор или ионообменная смола (ионит) - раствор. Такой вид равновесия получил название мембранного равновесия. На границе раздела двух подобных фаз также образуется электрический слой и возникает соответствующий скачок потенциала - мембранный потенциал.

§12.3. Электродные потенциалы

Двойной электрический слой возникает в результате окислительно-восстановительных процессов и отражает способность материала электрода к окислению. Чем легче материал электрода окисляется, тем большее количество ионов, при прочих равных условиях, выходит из кристаллической решетки электрода в раствор и тем отрицательнее его потенциал. Поэтому потенциал электрода, измеренный в нормированных условиях, получил название *окислительно-восстановительного потенциала*.

Экспериментально потенциал какой-либо точки измерить невозможно, но можно измерить его величину относительно какой-либо точки, т.е. разность потенциалов. При измерении окислительно-восстановительных потенциалов в качестве точки отсчета используют стандартный водородный электрод (СВЭ). Потенциал СВЭ формируется на основе процессов окисления-восстановления, подобных процессам на медном электроде, но его

потенциал приняли за нуль. Потенциал электрода считается положительным, если электрод заряжается более положительно, чем СВЭ, и отрицательным, если он заряжен более отрицательно, чем стандартный водородный электрод.

Окислительно-восстановительные способности материалов сравнивают *постандартным электродным потенциалам*.

Стандартным электродным потенциалом называют разность потенциалов между данным электродом и стандартным водородным электродом при условии, что активности всех участвующих в реакции веществ равны единице.

Все электроды можно расположить в ряд по их стандартным электродным потенциалам. В табл. 12.1. приведены значения стандартных электродных потенциалов для ряда электродов при 298 К. Следует отметить, что при записи электродов использована последовательность «ион-электрод» и что стандартные электродные потенциалы являются восстановительными стандартными потенциалами, как это рекомендуется Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC). Электродная реакция записывается как реакция восстановления, т.е. присоединения электронов.

Величина стандартного электродного потенциала характеризует стремление электродной реакции протекать в направлении восстановления иона. Чем ниже расположена электродная реакция, тем больше тенденция к тому, что окисленная форма присоединит электроны и перейдет в восстановленную форму. И наоборот, чем выше в таблице находится электродная реакция, тем больше стремление восстановленной формы отдать электроны и перейти в окисленную форму. Например,

Таблица 12.1. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 298 К

Электрод	φ° , В	Электродная реакция
K ⁺ K	-2.925	K ⁺ + e = K
Na ⁺ Na	-2.714	Na ⁺ + e = Na
Zn ²⁺ Zn	-0.763	0.5Zn ²⁺ + e = 0.5Zn
Cu ²⁺ Cu	0.337	0.5Cu ²⁺ + e = 0.5Cu
H ⁺ , хингидрон (тв) Pt	0.6996	0.5C ₆ H ₄ O ₂ + H ⁺ + e = 0.5 C ₆ H ₆ O ₂
Ag ⁺ Ag	0.7991	Ag ⁺ + e = Ag

активные

металлы натрия и калия имеют очень большие отрицательные стандартные электродные потенциалы и, следовательно, проявляют сильную тенденцию к потере электронов.

Восстановленная форма любого элемента или иона при активности, равной единице, будет восстанавливать окисленную форму элемента или иона (также

при единичной активности), имеющую менее отрицательный стандартный электродный потенциал.

§12.4. Гальванические элементы. Электродвижущая сила (э.д.с). Измерение э.д.с.

Теперь рассмотрим систему, в которой не один, а два электрода, например цинковый и медный; каждый из них опущен в раствор своей соли, а растворы соединены электролитическим ключом (рис. 12.2). Ключ обеспечивает электрический контакт растворов, но не позволяет ионам из одной части ячейки переходить в другую.

Каждый из металлов в такой системе выделит в раствор то количество ионов, которое отвечает его равновесию с раствором. Однако равновесные потенциалы этих металлов неодинаковы. Цинк обладает более высокой способностью выделять ионы в раствор, чем медь, и поэтому приобретет более высокий отрицательный заряд. В нем избыточных электронов оказывается больше, чем в Cu. Если теперь электроды со-

единить проволокой (внешняя цепь), то избыточные электроны потекут по внешней цепи из цинка в медь и тем нарушат равновесие двойного слоя на обоих электродах. На цинковом электроде заряд уменьшится и часть ионов вновь покинет электрод, а на медном электроде электронов станет больше равновесного и поэтому некоторая часть ионов из раствора разрядится на электроде. Снова возникнет разность в зарядах электродов. Вновь произойдет переход электронов по внешней цепи с

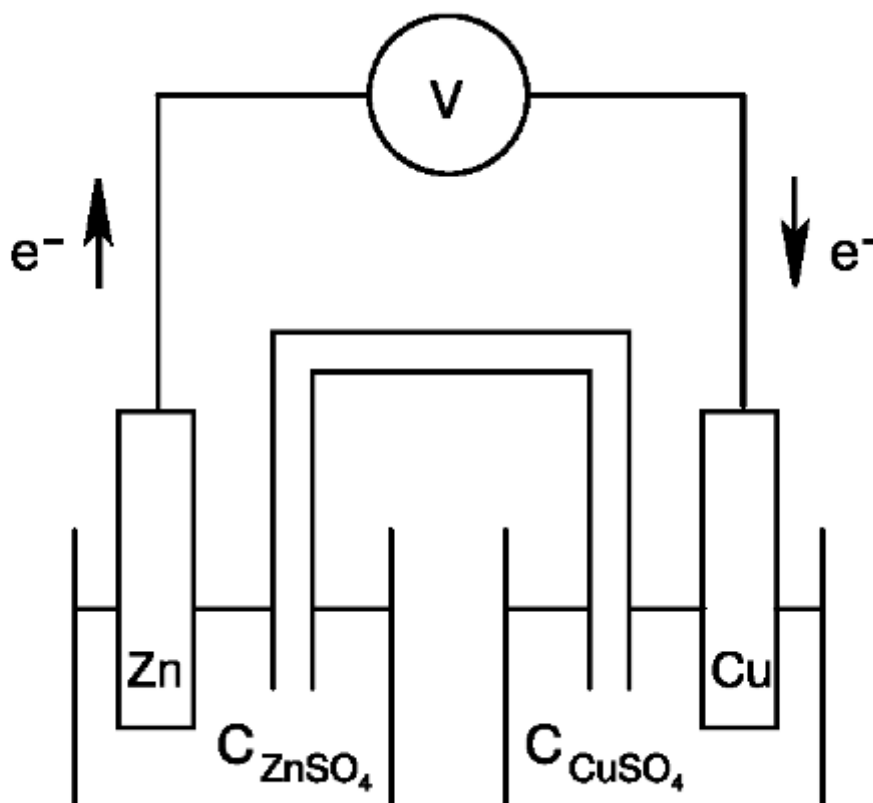


Рис.

12.2. Гальванический элемент Якоби

цинка на медь. Это снова инициирует переход ионов, и так до тех пор, пока весь цинковый электрод не растворится в растворе.

Таким образом, возникает самопроизвольный процесс, при котором цинковый электрод растворяется, а на медном разряжаются ионы Cu^+ и выделяется металлическая медь. Переход электронов по проволоке от цинковой пластинки к медной создает электрический ток. Его можно использовать для проведения тех или иных процессов (как воду, падающую сверху вниз). Рассмотренное устройство получило название *гальванического элемента*.

Гальваническим элементом называется любое устройство, дающее возможность получать электрический ток за счет проведения той или иной химической реакции.

Разность электродных потенциалов гальванического элемента зависит от условий, в которых она определяется. Работа, получаемая при изотермическом проведении любой химической реакции, тем больше, чем ближе условия ее проведения к обратимым. Не является исключением и электрическая работа, получаемая с помощью гальванического элемента. Она имеет максимальное

значение, когда элемент работает в условиях, наиболее близких к обратимым. В этих условиях разность потенциалов между электродами максимальна.

Наибольшая разность потенциалов гальванического элемента (т.е. разность потенциалов при обратимых условиях его работы) называется электродвижущей силой (э.д.с.).

Чтобы получить значение э.д.с. (E) элемента, нужно проводить измерения так, чтобы в цепи практически отсутствовал ток. Если использовать обычный вольтметр, то через элемент потечет ток i , а следовательно, возникнет скачок потенциала iR (где R - внутреннее сопротивление гальванического элемента), на который уменьшится э.д.с., создаваемая гальваническим элементом.

Измерение э.д.с. осуществляют либо с помощью высоко-

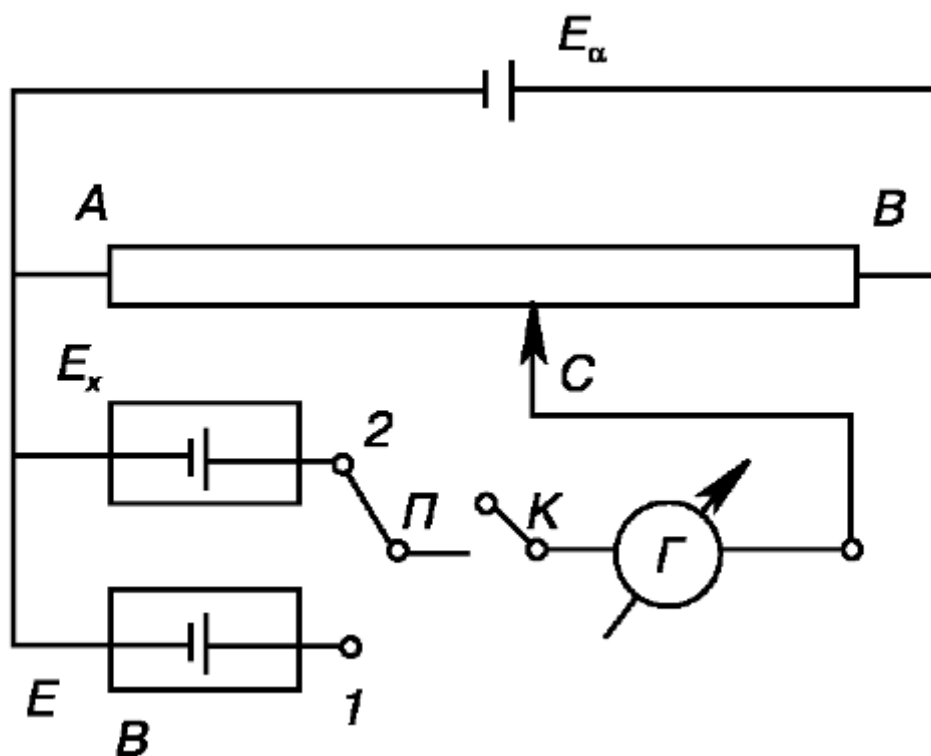


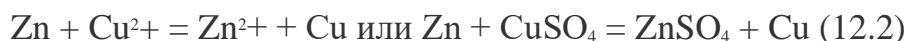
Рис.

12.3. Схема компенсационного метода измерения э.д.с. E_x - измеряемая э.д.с.; E_a - противо-э.д.с; АВ - реохорд; E - эталонная э.д.с.; П - переключатель; Г - гальванометр

омного вольтметра, либо компенсационным способом (рис. 12.3). В последнем случае навстречу измеряемой э.д.с. гальванического элемента включается другая э.д.с. (противо-э.д.с.), величина которой может регулироваться. Изменяя величину противо-э.д.с., добиваются отсутствия тока в цепи. Значение разности потенциалов противо-э.д.с. при котором достигнуто отсутствие тока, и принимается равным э.д.с. элемента.

В основе всякой гальванической цепи лежит окислительно-восстановительная реакция, проводимая так, что на одном из электродов (отрицательном) происходит окисление (в рассмотренном элементе Якоби - растворение цинка), а на другом (положительном) - восстановление (в элементе Якоби - выделение меди).

В основе работы гальванического элемента Якоби лежит реакция:



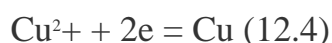
Эта реакция в обычных условиях может протекать самопроизвольно. Последнее видно, например, по вытеснению металлическим цинком меди из раствора сульфата меди. В этом случае электроны переходят непосредственно от атомов цинка к ионам меди. При таком взаимодействии процесс необратим и работа, которая могла бы совершаться за счет этой реакции, не используется.

Проводя же реакцию в гальваническом элементе, мы разделяем процессы окисления и восстановления, осуществляя их на различных электродах.

Окисление цинка происходит на отрицательном электроде:



Восстановление меди на положительном электроде:



Электрод, на котором идет окисление, принято называть *анодом*, а электрод, на котором идет восстановление, - *катодом*.

Электрический ток можно получать не только от элементов с разнородными электродами, которые называются *химическими гальваническими элементами*. Существуют источники электрического тока с электродами, изготовленными из одного и того же материала. Такие источники получили название *концентрационных элементов*.

Концентрационным элементом называют гальванический элемент, в котором электрическая работа обусловлена выравниванием концентраций рабочих растворов.

Концентрационный элемент состоит из одинаковых электродов, погруженных в соприкасающиеся между собой (речь идет об электрической связи) растворы одного и того же электролита, различающиеся по концентрации. Пример концентрационного гальванического элемента: две серебряные пластины, из которых одна помещена в концентрированный водный раствор азотнокислого

серебра (c_2), а другая в разбавленный раствор (c_1) той же соли. Электрод, помещенный в раствор малой концентрации, посылает в раствор ионы Ag^+ и заряжается отрицательно. На втором электроде ионы Ag^+ разряжаются, сообщая электроду положительный заряд.

Источником электрического тока в таком элементе служит работа переноса электролита из более концентрированного в более разбавленный раствор.

Кроме деления на химические и концентрационные, гальванические элементы подразделяют на *обратимые* и *необратимые*.

Примером первых являются аккумуляторы, а примером вторых - гальванические батареи.

§12.5. Диффузионный потенциал

Скачок потенциала возникает не только на границе твердой и жидкой фаз: электрод-раствор. Контакт двух растворов электролита также приводит к возникновению скачка потенциала. Например, при контакте концентрированного и разбавленного растворов хлороводородной кислоты ионы водорода и хлора начинают диффундировать из концентрированного раствора в разбавленный. Но ионы водорода движутся быстрее, и поэтому разбавленный раствор заряжается положительно вследствие избытка ионов водорода. В более концентрированном растворе остается избыток ионов хлора, и, следовательно, он заряжается отрицательно. В действительности разделение зарядов очень мало, но возникающая разность потенциалов вполне заметна (десятки милливольт).

В общем случае можно утверждать, что разность потенциалов, при контакте двух растворов, обусловлена различием в скоростях диффузии двух ионов, так что разбавленный раствор приобретает заряд, соответствующий заряду более подвижного иона. Величина диффузионного потенциала зависит от температуры, концентрации и подвижности ионов раствора.

Обычно диффузионный потенциал играет паразитную роль, поэтому его стремятся уменьшить. Наиболее удобный путь уменьшения диффузионного потенциала - использование солевого мостика с хлористым калием для соединения двух растворов различных электролитов. Хлористый калий применяют потому, что подвижности обоих ионов примерно одинаковы. Если

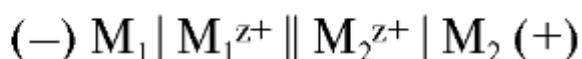
хлористый калий почему-либо применить нельзя, например в элементе, содержащем нитрат серебра (вступают в реакцию), то используют солевой мостик с нитратом аммония.

Солевой мостик располагают между растворами, поэтому вместо одной жидкой границы возникают две. Так как концентрация ионов в растворе электролитического мостика выше, чем в растворах, то через жидкостные границы диффундируют практически только ионы калия и хлора. На обеих границах возникают малые и противоположные по знаку диффузионные потенциалы, которые взаимно компенсируют друг друга.

Цепи, в которых имеются жидкостные границы, называют *цепями с переносом ионов*. Цепи, не имеющие жидкостных границ, называют *цепями без переноса ионов*.

§12.6. Способы обозначений для гальванических элементов

Химический гальванический элемент принято обозначать схемой:

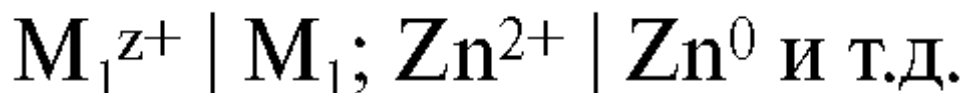


Одной

линией обозначают границы фаз типа «твердое тело - твердое тело» и «твердое тело - жидкость». Двумя линиями (или одной штриховой) - границу раздела двух растворов, т.е. положение электролитического мостика.

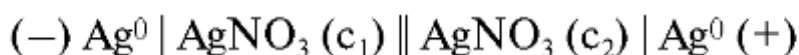
Реакция, протекающая у левого электрода, записывается как реакция окисления, а реакция у правого электрода - как реакция восстановления. Суммарная реакция в гальваническом элементе представляет собой сумму обеих реакций.

Электрод вместе с раствором, в который он погружен, называют *полуэлементом*. Полуэлементы изображают как



Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов полуэлементов: из потенциала правого полуэлемента (где восстановление), вычитают потенциал левого полуэлемента (где окисление). При такой записи э.д.с. цепи всегда будет положительной.

Концентрационный гальванический элемент, состоящий из двух серебряных электродов, погруженных в растворы AgNO_3 разных концентраций, изображают как



Если $c_1 < c_2$, то левый электрод (где малая концентрация) посылает в раствор ионы Ag^+ и заряжается отрицательно. На правом электроде ионы Ag^+ разряжаются, сообщая электроду положительный заряд.

Если электрод не обменивает ионы с раствором, то его символ заключается в скобки. Например, электрод из платины, насыщенный водородом, погруженный в раствор HCl (водородный электрод), обозначают $(\text{Pt})\text{H}_2 / \text{HCl}$.

§12.7. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Нернста

Предположим, что э.д.с. гальванического элемента точно уравновешена по отношению к внешнему напряжению, так что не происходит, ни зарядка, ни разрядка элемента, и пусть через элемент переносится бесконечно малое количество электричества. Тогда совершаемую электрическую работу можно считать обратимой. Из определения э.д.с. следует, что обратимая электрическая работа равна произведению э.д.с. и количества электричества. Количество электрических зарядов, соответствующее мольным величинам, входящим в уравнение химической реакции, равно zF , где z - число элементарных зарядов, которые участвуют в реакции (формальный заряд), протекающей в элементе, а F - число Фарадея (заряд одного моля 1, 1-валентного электролита).

Когда реакция протекает самопроизвольно в соответствии с написанным уравнением, она сопровождается переносом заряда zF . Если этот заряд переносится при разности потенциалов E вольт, то производится работа, равная EzF . При постоянной температуре и давлении она

совершается за счет убыли энергии Гиббса ΔG , а если процесс происходит без изменения объема, то работа равна этой убыли (глава 2):

$$\Delta G = -zFE \quad (12.5)$$

Для

самопроизвольной реакции изменение энергии Гиббса ΔG должно быть отрицательным, величина же э.д.с., всегда положительна, поэтому в (12.5) поставлен знак минус.

Уравнение химической реакции в гальваническом элементе можно записать:

$$\sum \nu_i A_i = 0 \quad (12.6)$$

Применяя к ней уравнение изотермы, получим:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (12.7)$$

где a_i — активности реагирующих веществ и продуктов реакции при заданных условиях.

Подставляя это выражение в (12.5) и вводя обозначение $\Delta G^0 = -zFE^0$ для реагирующих веществ и продуктов реакции в стандартных условиях, получаем:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (12.8)$$

где E^0 — стандартная э.д.с. гальванического элемента, представляет собой э.д.с. такого элемента, в котором активности реагирующих веществ и продуктов реакции равны единице.

Уравнение (12.8) называют *уравнением Нернста*. Его иногда представляют с десятичным логарифмом и численным значением предлогарифмического множителя:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{z} \lg \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (12.9)$$

Для реакции типа



уравнение

Нернста приобретает вид:

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{a_{A_3}^{\nu_3} \cdot a_{A_4}^{\nu_4}}{a_{A_1}^{\nu_1} \cdot a_{A_2}^{\nu_2}} \quad (12.11)$$

Если

активности реагирующих веществ и продуктов реакции соответствуют активностям в равновесной смеси, то уравнение (12.8) переходит в соотношение

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K \quad (12.12)$$

где K — константа равновесия реакции (в равновесии работа совершаться не будет).

В

выражение для э.д.с. концентрационного элемента не входит значение стандартной э.д.с. E^0 , т.к. оба электрода и их стандартные потенциалы одинаковы, а стандартная э.д.с. представляет собой разность стандартных потенциалов, поэтому для серебряного концентрационного элемента, в котором $c_1 < c_2$, уравнение Нернста имеет вид:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{c_2}}{a_{c_1}} \quad (12.13)$$

§12.8. Основное уравнение потенциала электрода

Химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе, можно разбить на две сопряженные реакции, проходящие на отдельных полуэлементах:



Соответственно им выражения для потенциалов отдельных электродов могут быть получены, как и уравнение Нернста, с помощью уравнения изотермы:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - \frac{RT}{(-z)F} \ln \frac{a_3^{v_3}}{a_1^{v_1}} = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{v_3}}{a_1^{v_1}} \quad (12.16)$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_4^{v_4}}{a_2^{v_2}} \quad (12.17)$$

На металлических электродах обычно протекает реакция типа $M^{z+} + ze = M$. Для нее с учетом того, что активность твердого вещества при данной температуре постоянна и равна единице, получим уравнение потенциала электрода, обратимого относительно катиона металла:

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^+}} = \varphi_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+} \quad (12.18)$$

Термин «обратимого относительно катиона M^+ » означает, что потенциал электрода формируется катионами M^+ .

Если в потенциалоопределяющем процессе участвуют анионы согласно реакции $A + ze = A^z-$, получим выражение для потенциала электрода, обратимого относительно аниона:

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{z-} \quad (12.19)$$

Обобщением уравнений (12.16), (12.17) является выражение:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восстан})} \quad (12.20)$$

Оно

показывает, что потенциал электрода зависит от его природы (характеризуется стандартным потенциалом), температуры и активности ионов в данном растворе (последнее является основой концентрационного элемента).

§12.9. Экспериментальное определение электродных потенциалов. Стандартный водородный электрод

Чтобы экспериментально определить электродный потенциал ($\varphi_{\text{раб}}$), необходимо составить гальванический элемент, содержащий исследуемый электрод, и измерить его э.д.с. (см. §12.3). Гальванический элемент, кроме исследуемого электрода, должен содержать электрод сравнения, потенциал которого точно известен ($\varphi_{\text{сравн}}$) и хорошо воспроизводим. Желательно, чтобы гальванический элемент не содержал границ типа жидкость-жидкость, поскольку точный учет диффузионного потенциала вызывает трудности. Тогда измеренное значение э.д.с., будет пред-

$$E = \varphi_{\text{раб}} - \varphi_{\text{сравн}} \quad (12.21)$$

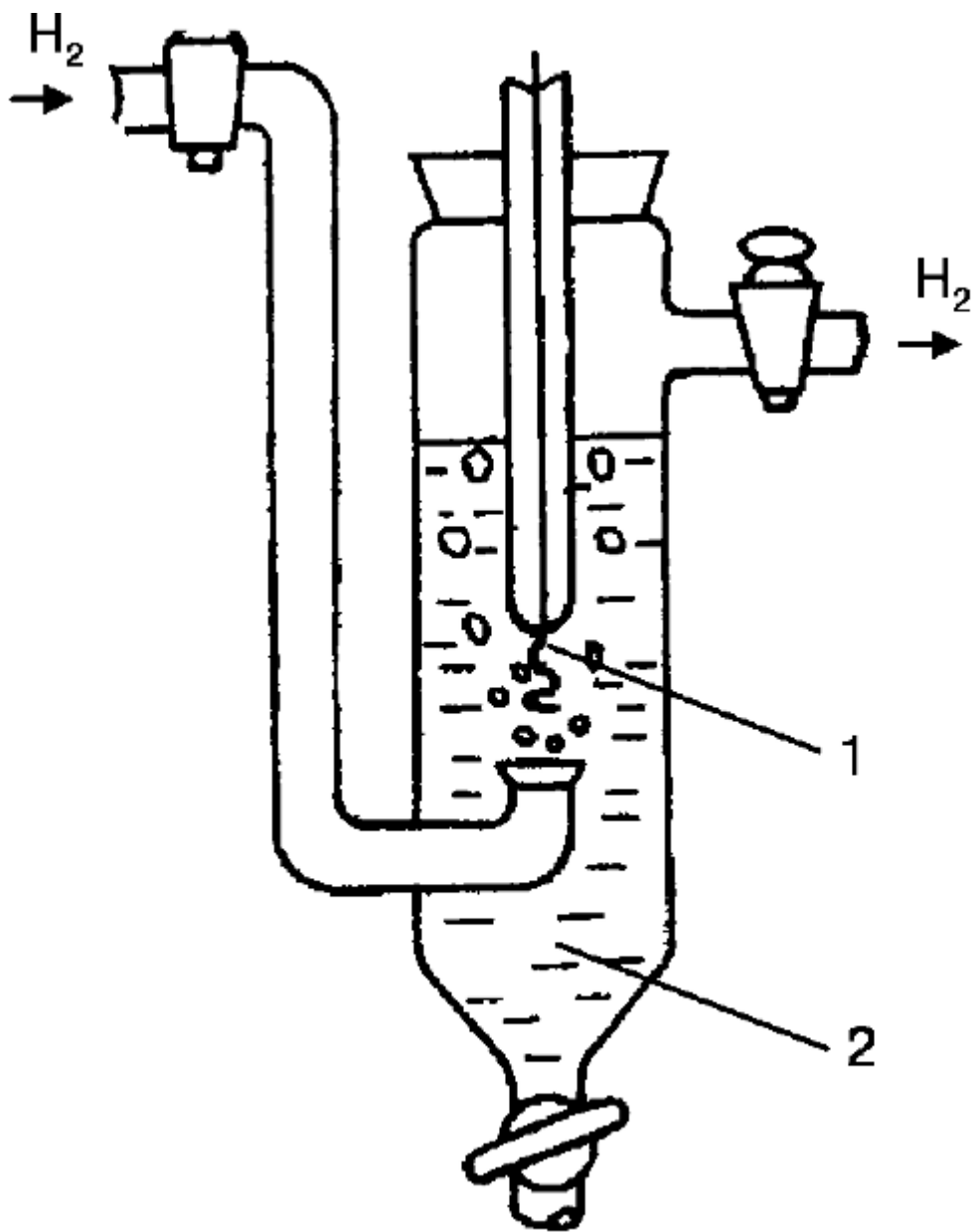


Рис.

12.4.Стандартный водородный электрод

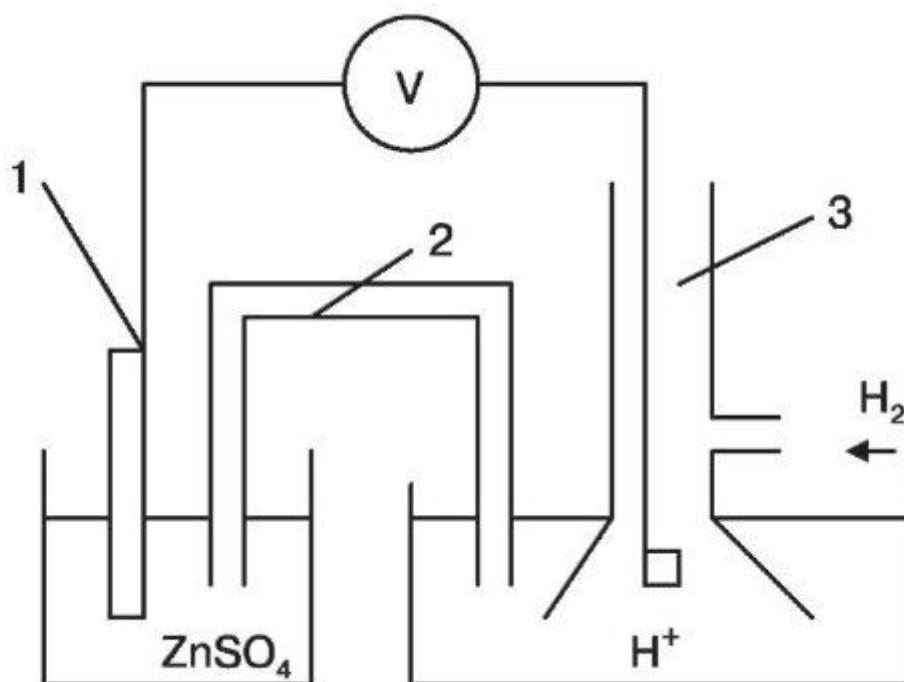


Рис.

12.5. Определение стандартного электродного потенциала. 1, 3 - цинковый и водородный электроды соответственно; 2 - солевой мостик

Чтобы определить стандартный электродный потенциал φ^0 , исследуемый электрод требуется поместить в раствор с активностью потенциалобразующих ионов, равной единице. Например, для экспериментального определения $\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}$ можно воспользоваться цинковым электродом, помещенным в раствор соли цинка с .

В качестве второго электрода можно выбрать СВЭ (рис. 12.4), который представляет собой платиновую пластину (1), покрытую платиновой чернью для увеличения поверхности, погруженную в раствор (2) с активностью ионов водорода, равной единице. Платиновая пластинка омывается током водорода при давлении $p = 1.013 \times 10^5$ Па (1 атм.).

Раствор водородного электрода и ячейку, заполненную раствором сульфата цинка, необходимо электрически соединить солевым мостиком (рис. 12.5, поз. 2). Обратим внимание, что электрические измерения возможны только в замкнутой электрической цепи; на любом участке измерительной цепи должны быть носители тока. Если убрать солевой мостик, цепь окажется разомкнутой; ток между ячейками с растворами протекать не сможет, и электрические измерения станут невозможными.

Потенциал СВЭ принят за нуль, поэтому, с точностью до значения диффузионного потенциала, в результате измерений получим:

$$E = \varphi_{\text{Zn}^+/\text{Zn}}^0 \quad (12.22)$$

Пример 12.1.

Чему равен потенциал Ag — электрода погруженного в 0.01 М раствор Ag⁺?

Решение. На электроде протекает реакция Ag⁰ — e = Ag⁺. Из табл. 12.1. находим $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.7991$ В. Согласно уравнению (12.18)

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0.0591}{z} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0.7991 + \frac{0.0591}{1} \lg 0.01 = 0.6809 \text{ В.}$$

Пример 12.2.

Рассчитайте э.д.с. элемента, составленного из полуэлементов:

Zn⁰ | Zn²⁺ (a = 1) и Cu⁰ | Cu²⁺ (a = 1).

Решение: э.д.с. составленного элемента является стандартной, так как активности ионов равны единице. Находим из табл.12.1 стандартные электродные потенциалы и рассчитываем E⁰ как разность стандартных потенциалов:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0.337 - (-0.763) = 1.100 \text{ В.}$$

§12.10. Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов

Все электроды, как и гальванические элементы, подразделяют на *обратимые* и *необратимые*. Обратимые электроды образуют обратимые гальванические элементы. Направление реакции в обратимом гальваническом элементе можно изменить на противоположное, если приложить к нему противоположно направленную э.д.с. от внешнего источника тока. Величина внешней э.д.с. при этом должна на бесконечно малую величину превышать э.д.с. исследуемого гальванического элемента.

Необратимые гальванические элементы включают в себя необратимые процессы, так что в них невозможно изменить направление химической реакции на противоположное, изменяя на бесконечно малую величину приложенное внешнее напряжение. Электроды, образующие такие элементы, называют необратимыми.

Обратимые электроды по назначению подразделяют на *индикаторные электроды* и *электроды сравнения*.

Индикаторными (или рабочими) называют электроды, потенциал которых однозначно меняется с изменением концентрации определяемых ионов.

Электроды сравнения называют такие электроды, потенциал которых точно известен, точно воспроизводим и не зависит от концентрации определяемых ионов, т.е. остается постоянным во время измерений.

По свойствам и по устройству обратимые электроды делят на следующие группы:

1. Электроды первого рода.
2. Электроды второго рода.
3. Окислительно-восстановительные электроды.
4. Ионоселективные (мембранные) электроды.

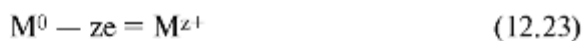
Электроды первого рода

Электроды первого рода называют электроды с активной твердой или газообразной фазой, обратимые *либо* только относительно катионов, *либо* только относительно анионов.

Напомним, обратимость электрода относительно тех или других ионов означает зависимость его потенциала от концентрации данных ионов.

К электродам первого рода относят металлические электроды, обратимые относительно катионов, металлоидные электроды, обратимые относительно анионов, и газовые электроды, обратимые или по отношению к катионам, или по отношению к анионам.

Металлические электроды, обратимые относительно катионов - это электроды, у которых металл опущен в раствор хорошо растворимой соли этого металла. На поверхности такого электрода идет реакция:



К числу таких электродов относятся: Zn | ZnSO₄; Cu | CuSO₄; Ag | AgNO₃. Потенциалы электродов, обратимых относительно катиона, становятся более положительными с увеличением концентрации раствора, с которой они связаны уравнением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{M^{z+}}}{a_{M^0}} \right) = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{M^{z+}}) \quad (12.24)$$

Примером металлоидного электрода, обратимого относительно анионов, может служить селеновый электрод Se | Se²⁻.

Газовые электроды, обратимые относительно анионов, обычно образуются при опускании инертного металла, насыщенного газом, в раствор хорошо

растворимого электролита, анионом которого является восстановленная форма газа.

Примером таких электродов являются: $(\text{Pt})\text{Cl}_2 | \text{HCl}$; $(\text{Pt})\text{O}_2 | \text{NaOH}$. На их поверхности протекает реакция $\text{газ} + z\text{e} = \text{анион}$. Например, в кислородном электроде: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$; в хлорном $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$. Их потенциал описывается выражением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{ГАЗ}}}{a_{\text{АНИОН}}} \right) = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} \ln(a_{\text{АНИОН}}) \quad (12.25)$$

Газовые

электроды могут быть обратимыми и относительно катиона. Типичным примером такого электрода является водородный электрод (рис. 12.4), характеризующийся реакцией:



Электроды второго рода

Электроды второго рода называют сложные многофазные электроды, формально обратимые как относительно катионов, так и относительно анионов.

Электроды второго рода состоят из металла, труднорастворимой соли этого металла и второго соединения, хорошо растворимого и содержащего тот же анион, что и трудно растворимая соль.

Условное обозначение этих электродов: $\text{M} | \text{MA} | \text{A}^z$. В реакции окисления-восстановления в электродах второго рода участвуют катионы, но изменение концентрации аниона отражается на концентрации катиона, так как в труднорастворимых солях они связаны между собой величиной произведения растворимости.

Представителями электродов второго рода являются хлорсеребряный и каломельный электроды. Благодаря простоте и хорошей воспроизводимости потенциала их широко применяют в качестве электродов сравнения, а также вместо СВЭ.

Хлорсеребряный электрод имеет обозначение $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$. Конструктивно он представляет собой серебряную проволоку (1), покрытую слоем AgCl (2), опущенную в насыщенный раствор KCl (3), находящийся в сосуде с микрощелью (4) для контакта с исследуемым раствором (рис.12.6).

Окислительно-восстановительным процессом на этом электроде является реакция:

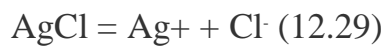


Ей соответствует электродный потенциал (см. ур.(12.24)):

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (12.28)$$

Серебряная

проволока в электроде контактирует с пастой, представляющей собой перетертую смесь малорастворимого соединения AgCl с жидким KCl. В пасте хлорид серебра диссоциирует на ионы и образует насыщенный раствор:



На границе между проволокой и насыщенным раствором образуется двойной электрический слой с потенциалом, определяемым концентрацией ионов Ag⁺ в растворе.

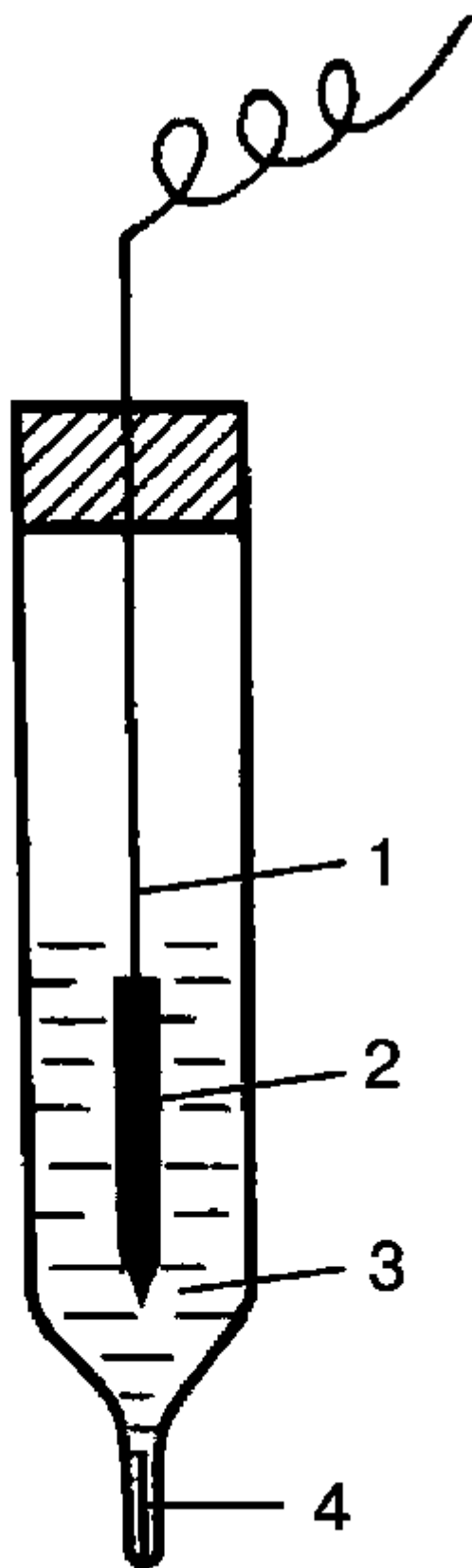


Рис.

12.6. Хлорсеребряный электрод.

1 - серебряная проволока;

2 - AgCl ; 3 - KCl ; 4 - микрощель

Активности катионов и анионов в насыщенном растворе AgCl связаны произведением растворимости:

$$L = a_{Ag}a_{Cl} \quad (12.30)$$

Поэтому изменение активности анионов Cl⁻ влечет за собой изменение активности катионов Ag⁺. В результате электрод становится обратимым относительно аниона Cl⁻.

Если активность катиона выразить из (12.30) и подставить в (12.28), то получим уравнение для потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{Ag^+,Ag} = \varphi_{Ag^+,Ag}^0 + \frac{RT}{F} (\ln L - \ln(a_{Cl})) \quad (12.31)$$

Обычно его представляют в более привычном виде:

$$\varphi = \varphi_{AgCl,Ag,Cl}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{Cl}} \right) \quad (12.32)$$

где $\varphi_{AgCl,Ag,Cl}^0 = \varphi_{Ag^+,Ag}^0 + (RT/F) \ln L$ — эффективный стандартный потенциал хлорсеребряного электрода.

Хлорсеребряный электрод обратим относительно хлорид-ионов. В присутствии значительного количества хлорид-ионов, полученных при диссоциации KCl, равновесие (12.29) сильно сдвинуто влево, концентрация ионов серебра становится весьма малой, а концентрацию ионов хлора можно считать равной концентрации растворенного KCl. Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором KCl равен 0.2224 В при 298 К (другое название электрода - насыщенный хлорсеребряный электрод).

Микрощель в хлорсеребряном электроде выполняет роль солевого мостика и служит для обеспечения электрического контакта электрода с исследуемым раствором.

Каломельный электрод имеет обозначение (Pt)Hg⁰ | Hg₂Cl₂ | KCl. Он представляет собой смесь Hg и Hg₂Cl₂, помещенную в сосуд, в дно которой впаяна платина, приваренная к медному проводнику. Платина в каломельном электроде обеспечивает электрический контакт ртути с внешней цепью. В сосуд наливают ртуть, так чтобы она скрыла платину. На ртуть помещают пасту, полученную растиранием ртути с каломелью

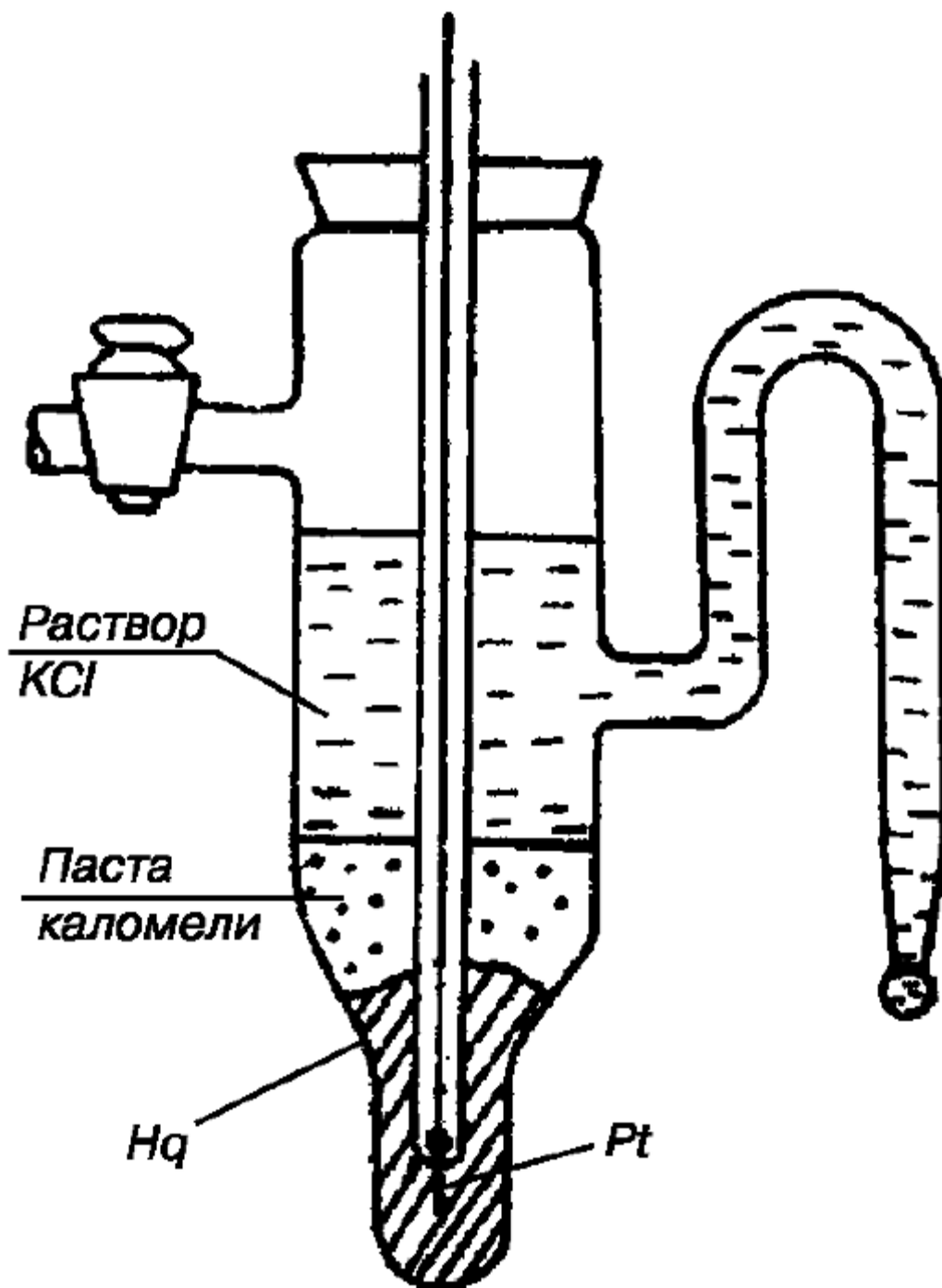


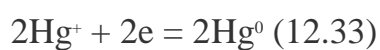
Рис.

12.7. Каломельный электрод

в насыщенном растворе KCl, а затем насыщенный раствор KCl. Сосуд закрывают пробкой с отверстием для вывода медного проводника (рис.12.7).

В каломельном электроде, так же как в хлорсеребряном электроде, электроны восстанавливают катион (одновалентную ртуть) до металла (ртути металлической); концентрацией же катионов управляют через анионы хлора.

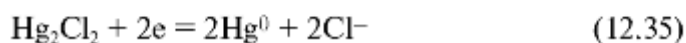
Окислительно-восстановительный процесс электрода:



Вспомогательный процесс диссоциации:



Суммарный процесс:



согласно которому из (12.17) получим:

$$\varphi = \varphi_{\text{HgCl}_2, \text{Hg}, \text{Cl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Cl}}} \right) \quad (12.36)$$

Стандартный электродный потенциал здесь, так же как у хлорсеребряного, электрода носит эффективный характер; равен стандартному окислительно-восстановительному потенциалу катиона металлической ртути, но с учетом произведения растворимости каломели.

Потенциал каломельного электрода с насыщенным раствором KCl

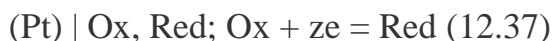
при 298 К равен 0.242 В.

Окислительно-восстановительные электроды

Все потенциалоопределяющие электроды формируют потенциал на основе окислительно-восстановительных процессов, поэтому любой электрод может быть назван окислительно-восстановительным. Однако условились окислительно-восстановительным называть такие электроды, металл которых не принимает участия в окислительно-восстановительной реакции, а является только переносчиком электронов; процесс же окисления-восстановления протекает между ионами, находящимися в растворе.

Электроды подобного рода получают опусканием инертного металла в раствор смеси электролитов, содержащих ионы разной степени окисления.

Схему электрода и уравнение потенциалоопределяющего процесса записывают в виде



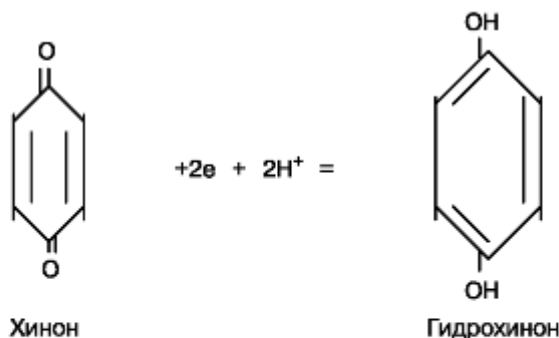
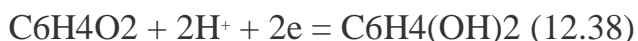
Примером окислительно-восстановительных электродов являются: $(\text{Pt}) \mid \text{FeCl}_3; \text{FeCl}_2$; $(\text{Pt}) \mid \text{SnCl}_4; \text{SnCl}_2$

Наиболее широко применяемым окислительно-восстановительным электродом (редоксэлектродом) является хингидронный электрод.

Хингидронный электрод имеет обозначение: $(\text{Pt}) \mid \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2, \text{H}^+$ или $(\text{Pt}) \mid \text{X}, \text{H}_2\text{X}, \text{H}^+$. Электрод состоит из платиновой пластинки, погруженной в

насыщенный раствор хингидрона. Последний представляет собой комплексное соединение из хинона $C_6H_4O_2$ (X) и его восстановленной формы $C_6H_4(OH)_2$ (H_2X) гидрохинона. При диссоциации хингидрона $H_2X \rightleftharpoons H_2X + X$ образуется эквимолярная смесь хинона и гидрохинона. Хингидрон трудно-растворим в воде и в кислых растворах, поэтому легко получается насыщенный раствор.

На хингидронном электроде протекает реакция



которой соответствует выражение для потенциала:

$$\varphi = \varphi_{X^+,HX,H}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_X a_H^2}{a_{HX}} \right) \quad (12.39)$$

Если

принять, что коэффициенты активности хинона и гидрохинона равны, то активности хинона и гидрохинона будут одинаковы. Тогда уравнение (12.39) упрощается:

$$\varphi = \varphi_{X^+,HX,H}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_H) = \varphi_{X^+,HX,H}^0 - \frac{RT}{F} pH \quad (12.40)$$

Стандартным потенциалом хингидронного электрода называется потенциал электрода с $a_X = a_{HX} = a_H = 1$.

Потенциал хингидронного электрода при 298 К равен 0.699 В. В кислой среде реакция восстановления смещается вправо, и потенциал имеет положительный знак. В щелочной среде указанная реакция идет в обратном направлении, и потенциал становится отрицательным. При рН больше 8 применять нельзя из-за побочной реакции гидрохинона с ионами гидроксила. Отсюда его главный недостаток - нельзя использовать при анализе щелочных сред. Достоинством электрода является низкая погрешность результатов.

Ионообменные электроды

К ионообменным электродам относят электроды, состоящие из ионита и раствора, потенциал на границе раздела фаз которых возникает за счет

избирательного ионообменного процесса между фазами. Иониты обладают избирательной способностью к определенному виду ионов, находящихся в растворе. Поэтому электроды называют также

ионоселективными. Известны ионоселективные электроды, обратимые относительно ионов натрия, калия, кальция и т.д. Одной из разновидностей ионообменных электродов является стеклянный электрод, который относится к электродам с жесткой матрицей.

Стеклянный электрод имеет обозначение $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}$. Электрод представляет собой тонкостенный шарик из специального токопроводящего стекла (мембраны), наполненный раствором HCl концентрацией 0.1 моль/л. В раствор HCl погружен вспомогательный хлорсеребряный электрод (рис. 12.8).

Принцип действия электрода основан на том, что в структуре стекла катионы K^+ , Na^+ , Li^+ могут обмениваться с катионами раствора (H^+). Обмен катионами между стеклом и раствором происходит в соответствии с законом распределения третьего компонента между двумя фазами. В результате из-за различия активностей катионов в растворе и в мембране на обеих сторонах мембраны возникают граничные потенциалы φ_1 и φ_2 . С помощью электродов сравнения, помещенных во внешний и внутренний растворы, измеряют разность между φ_1 и φ_2 (*мембранный потенциал*). Активность катионов во внутреннем растворе (внутри стеклянного шарика) постоянна, поэтому оказывается, что потенциал стеклянного электрода линейно зависит от логарифма активности катиона в анализируемом растворе.

Рассмотрим в качестве примера обмен катионов Na^+ на катионы H^+ . Каждый из ионов характеризуется своим коэффициентом распределения между фазами:

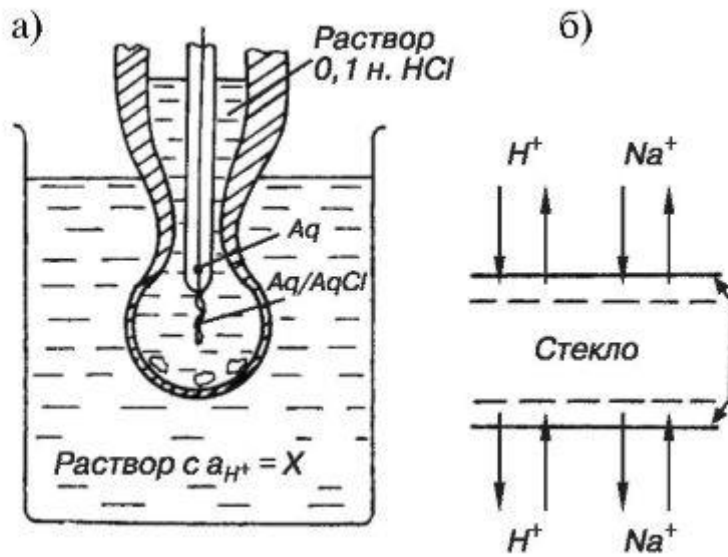


Рис.

12.8.Стекланный электрод в растворе с неизвестной концентрацией ионов H^+ (а) и схема обмена ионов между двумя фазами (б)

$$K_H = \frac{a_H^P}{a_H^C} \quad (12.41)$$

$$K_{Na} = \frac{a_{Na}^P}{a_{Na}^C} \quad (12.42)$$

где a_H^C, a_H^P — равновесные активности катионов водорода соответственно в стекле и растворе; a_{Na}^C, a_{Na}^P — равновесные активности катионов натрия соответственно в стекле и растворе.

Введем общую константу обмена, которую определим уравнением

$$K_{об} = \frac{K_H}{K_{Na}} = \frac{a_H^P a_{Na}^C}{a_H^C a_{Na}^P} \quad (12.43)$$

Проведем преобразования (12.43) так, чтобы разделить активности разных фаз

$$\frac{K_{об} a_{Na}^P}{a_H^P} = \frac{a_{Na}^C}{a_H^C} \quad (12.44)$$

Прибавим к левой и правой части уравнения (12.44) по единице и приведем к общему знаменателю

$$a_H^C (a_H^P + K_{об} a_{Na}^P) = a_H^P (a_{Na}^C + a_H^C) \quad (12.45)$$

Из (12.45) выразим отношение активностей, характеризующее распределение катионов водорода между раствором и стеклом

$$\frac{a_H^P}{a_H^C} = \frac{(a_H^P + K_{об} a_{Na}^P)}{(a_{Na}^C + a_H^C)} \quad (12.46)$$

Отношение активностей катионов в разных фазах является величиной, которая может количественно характеризовать скачок потенциала на границе фаз, поэтому подставим его в уравнение, внешне подобное уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + 0.0591 \cdot \lg \frac{a_H^P}{a_H^C} \quad (12.47)$$

Величина φ^0 в (12.47) не будет, строго говоря, стандартным электродным потенциалом, однако ее можно рассматривать в качестве некото-

рой

эффективной величины, характерной для данного конкретного электрода.

Подставив в (12.47) (12.46) и учтя, что сумма активностей катионов Na^+ и H^+ в стекле является величиной постоянной и что $a_H^P \gg K_{об} a_{Na}^P$ окончательно получим:

$$\varphi = \varphi_{ЭФ}^0 + 0.0591 \cdot \lg a_H^P \quad (12.48)$$

Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо вымоченная мембрана. Поэтому перед использованием стеклянные электроды готовят специальным образом. Вначале гидратируют стекло. Для этого его

выдерживают несколько часов в воде, а затем в 0.1 М растворе HCl. При гидратации адсорбируется около 50 мг воды на 1 м² стекла. При последующем выдерживании в хлороводородной кислоте гидратированное стекло легко обменивает однозарядные катионы на катионы водорода. На обеих сторонах мембраны образуется тонкий слой гидротированного геля, и все пустоты в трехмерной сетке из атомов Si и O, составляющих структуру стекла, на поверхности занимают ионы водорода, вытесняя находящиеся там ионы натрия. При движении внутрь мембраны уменьшается число пустот, занятых протонами, и увеличивается число пустот, занятых ионами натрия.

Специальными исследованиями установлено, что ионы водорода через слой сухого стекла (0.1 мм) не проходят. Внутри этого слоя ток переносится ионами натрия, способными перемещаться внутри пустот на расстояние, равное нескольким радиусам, и передавать энергию.

Стеклянный электрод имеет высокое сопротивление, отсюда требование к измерительному рН-метру. Другой недостаток стеклянного электрода - ограничение диапазонов рН. При высоких рН происходит нарушение соотношения $a^p_H \gg K_{об} a^p_{Na}$ и электрод становится обратимым относительно катионов натрия. Диапазон его применения (-1-12)рН. Еще один недостаток электрода - изменение потенциала во времени. Правильные результаты при работе с ним можно получить только при регулярной градуировке электрода по стандартным буферным смесям.

Главным достоинством электрода является его индифферентность к окислителям и восстановителям.

Из уравнения (12.46) видно, что, изменяя состав стекла, можно получить мембраны, обладающие пониженной селективностью к ионам

H⁺ и высокой селективностью к ионам M⁺. Созданы электроды для определения ионов натрия, калия.

§12.11. Потенциометрическое определение физико-химических величин

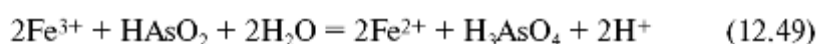
Самая высокая точность измерений человечеством достигнута при измерении электрических величин, вследствие чего результаты измерений, полученные из электрохимических исследований, более надежны, чем результаты, полученные иными методами.

Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор. Крайне важно правильно подобрать к нему электроды и правильно смоделировать исследуемый процесс.

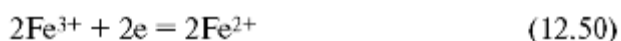
Потенциометрическое определение стандартного изобарного потенциала окислительно-восстановительной реакции ΔGr^0

Потенциометрическое определение изобарного потенциала реакции начинается с разделения окислительно-восстановительной реакции на полуреакции. Затем подбираются электроды, на которых реализуются составленные полуреакции. Наконец, составляется гальванический элемент, измеряется его э.д.с. при активностях потенциалобразующих ионов равной единице, и по уравнению (12.7) рассчитывается ΔGr^0 .

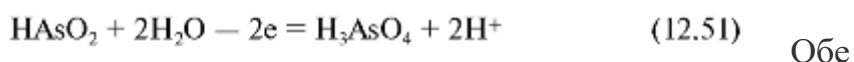
Рассмотрим пример. Пусть анализируется реакция:



Ей соответствуют реакция восстановления:

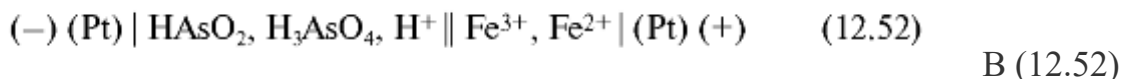


и реакция окисления:



полуреакции могут быть реализованы на окислительно-восстановительных электродах: железном и мышьяковом, а значит, гальвани-

ческий элемент, пригодный для моделирования анализируемой реакции, может иметь следующий вид:



учтено, что в гальваническом элементе используются два раствора, которые должны быть пространственно разделены. Поэтому элемент (12.52) содержит солевой мостик, обеспечивающий электрический контакт, но исключающий перемешивание растворов HAsO_2 , H_3AsO_4 , H^+ и Fe^{3+} , Fe^{2+} .

Приготавливаются растворы с единичной активностью, измеряется стандартная э.д.с. E^0 и рассчитывается AG^0 :

$$AG^0 = -zFE^0 \quad (12.53)$$

Расчет теплового эффекта и изменения энтропии реакции гальванического элемента

Известно, что свободная энергия Гиббса является функцией температуры и давления. Ее полный дифференциал (см. главу 2) имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP \quad (12.54)$$

Откуда следует, что

$$\Delta S_r^0 = -\left(\frac{\partial \Delta G_r^0}{\partial T}\right)_P \quad (12.55)$$

Подставляя в (12.55) выражение (12.53), получим уравнение:

$$\Delta S_r^0 = zF\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P \quad (12.56)$$

которое

позволяет рассчитать изменение энтропии по результатам экспериментальных исследований стандартной э.д.с. E^0 при разных температурах.

Тепловой эффект электрохимической реакции можно рассчитать, если воспользоваться уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (12.57)$$

Подставив в это уравнение (12.53) и (12.56), получим:

$$\Delta H_r^0 = -zFE^0 + TzF\left(\frac{\partial E^0}{\partial T}\right)_P \quad (12.58)$$

Вследствие

большой точности электрохимических измерений определение термодинамических величин этим методом дает более надежные результаты, чем прямое измерение констант равновесия или исследование энтальпий реакций в калориметре.

Определение константы равновесия

Уравнение (12.12) позволяет на основе экспериментальных данных рассчитать константу равновесия реакции, реализованной в гальваническом элементе:

$$K = \exp\left(\frac{zFE^0}{RT}\right) \quad (12.59)$$

Определение константы диссоциации слабой кислоты

Для определения классической константы диссоциации используют буферные смеси, приготовленные на основе исследуемой кислоты. Величина рН такой смеси описывается уравнением:

$$pH = pK_a + \lg \left(\frac{a_{\text{осн}}}{a_{\text{к-ты}}} \right) \quad (12.60)$$

При равенстве активностей кислоты и основания

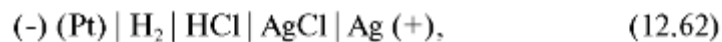
$$pH = pK_a \quad (12.61)$$

Из (12.61)

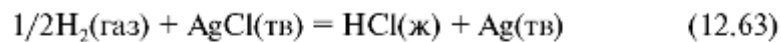
следует, что для того, чтобы найти константу диссоциации, нужно провести измерения рН, предварительно приготовленных серий буферных растворов. Для определения рН составляют элемент из индикаторного электрода (например, стеклянного) и электрода сравнения (например, хлорсеребряного).

Определение коэффициента активности

Определение коэффициентов активности осуществляют на основе измерений э.д.с. гальванических элементов без переноса. Причина состоит в том, что для таких элементов возможно точное термодинамическое описание. Поскольку элемент без жидкостного соединения содержит раствор лишь одного электролита, электроды следует выбирать так, чтобы один из них был обратимым относительно катиона, а другой - относительно аниона. Например, если в качестве электролита используется хлороводородная кислота, то один из электродов должен быть водородный, а другой - хлорный или хлорсеребряный. В последнем случае элемент можно представить так:



В элементе протекает реакция



Согласно общему уравнению Нернста

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (12.64)$$

э.д.с. такого элемента равна

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}}^{1/2}} \quad (12.65)$$

Полагая, что $p = I$, и учитывая, что по определению

$$a_{\text{HCl}} = \gamma b_{\text{H}} \gamma b_{\text{Cl}} = b^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (12.66)$$

где b — моляльность, а γ_{\pm} — средний коэффициент активности; получим:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln b^2 \gamma_{\pm}^2 \quad (12.67)$$

Уравнение

(12.67) содержит две неизвестные величины: E^0 и γ_{\pm} . Их можно определить,

измеряя э.д.с. в некотором интервале концентраций хлороводородной кислоты. Если подставить в (12.67) численные значения, оно приобретает вид:

$$E + 0.1182 \lg b = E^0 - 0.1182 \lg \gamma_{\pm} \quad (12.68)$$

Чтобы дальше анализировать уравнение, используем теорию Дебая–Хюккеля, которая дает явную зависимость коэффициента активности от концентрации:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_K z_A I^{1/2} \quad (12.69)$$

где z_K, z_A — заряды катиона и аниона электролита, а I — ионная сила раствора, которая рассчитывается по формуле (10.24), и для 1, 1-валентного электролита равна его моляльности:

$$I = 0.5 \sum z_i^2 b_i = 0.5 (I^2 b + I^2 b) = b \quad (12.70)$$

Подставляя (12.69) в (12.68), получим:

$$E + 0.1182 \lg b = E^0 + 0.0060 \sqrt{b} \quad (12.71)$$

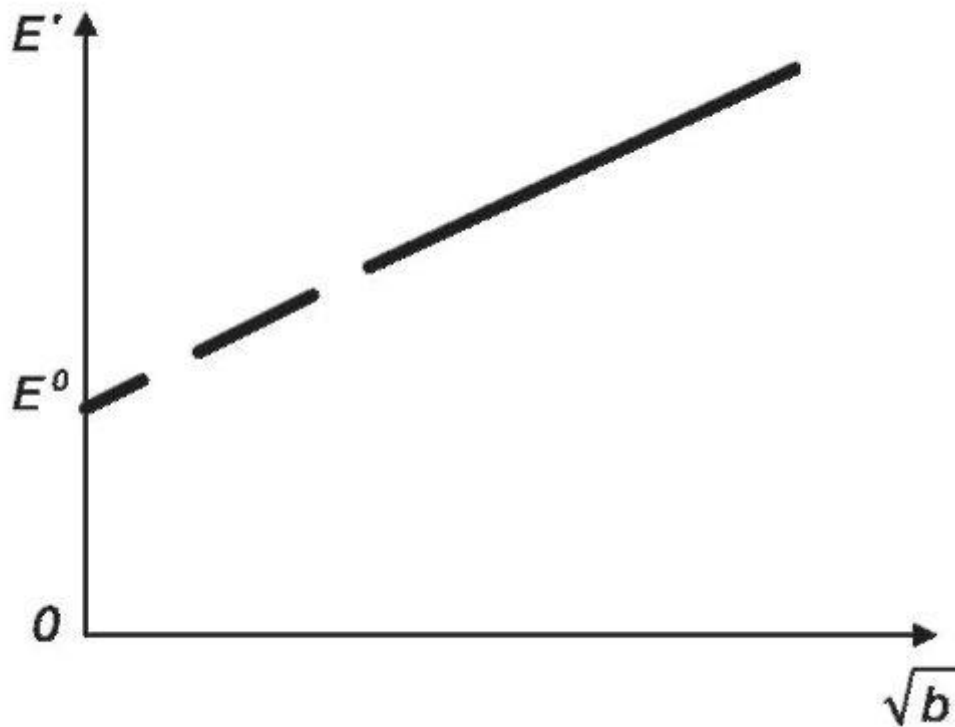


Рис.

12.9. Графическое определение среднего коэффициента активности 1,1-валентного электролита

Обозначив левую часть (12.71) через E' , можно видеть, что она представляет собой линейную зависимость от \sqrt{b} . Экстраполируя эту зависимость к нулю, можно найти E^0 (в рассматриваемом примере $E^0 = 0.2224$ В).

Теперь в уравнении (12.67) осталась одна неизвестная y_{\pm} и, следовательно, приготавливая растворы известной b , и измеряя E , мы можем определить коэффициент средней активности.

Определение буферных емкостей растворов

Согласно определению буферной емкости

$$\pi = - \frac{dc_{\text{кислоты}}}{dpH} \quad (12.72)$$

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{dpH} \quad (12.73)$$

где dc прирост молярной концентрации эквивалента сильной кислоты или основания, вызвавший изменение dpH .

Эти уравнения можно переписать, заменяя дифференциалы конечными приращениями

$$\pi = - \frac{dc_{\text{кислоты}}}{dpH} = - \frac{V_{\text{кисл}} c_{\text{кисл}}}{V_{\text{б}} \Delta pH} \quad (12.74)$$

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{dpH} = \frac{V_{\text{осн}} c_{\text{осн}}}{V_{\text{б}} \Delta pH} \quad (12.75)$$

где $V_{\text{б}}$, c_i — объем определяемого буферного раствора и молярная концентрация эквивалента добавляемой сильной кислоты (основания), соответственно.

Из (12.74) и

(12.75) следует, что для определения буферной емкости раствора, т.е. количества кислоты (щелочи) в молярных единицах эквивалента, добавленного к 1 л буферного раствора для изменения рН на единицу, необходимо составить любой гальванический элемент для определения рН и измерить рН до и после добавления кислоты (щелочи).

Пример 12.3

Рассчитайте буферную емкость, если прибавление 0.5 мл раствора NaOH концентрации 2 моль/л к 10 мл раствора вызвало изменение рН на 0.3 ед.

Решение.

$$\pi = \frac{V_{\text{осн}} c_{\text{осн}}}{V_{\text{б}} \Delta pH} = \frac{0.5 \cdot 2}{10 \cdot 0.3} = 333 \text{ ммоль / л}$$

§12.12. Потенциометрия

Потенциометрией называют группу методов количественного анализа, основанных на использовании зависимости равновесного потенциала электрода, опущенного в раствор, от активности (концентрации) ионов этого раствора.

Теоретической основой потенциометрии является уравнение Нернста.

Практически потенциометрия реализуется путем создания из исследуемой системы гальванического элемента.

В потенциометрии реализуют гальванические элементы, в которых потенциал одного из электродов зависит от концентрации исследуемого вещества. Этот электрод называют рабочим или индикаторным. Вторым электродом в потенциометрии является электродом сравнения. Его выбирают так, чтобы его потенциал не зависел от состояния исследуемой системы.

Для измерений потенциалов используют прибор, позволяющий проводить измерения в условиях близких к термодинамическим, т.е. без отвода заметного тока от гальванического элемента при замыкании цепи.

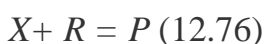
Различают прямую и косвенную потенциометрию или потенциометрическое титрование.

Прямая потенциометрия (ионометрия) - это потенциометрический метод, в котором индикаторным электродом является ионоселективный электрод.

Ионометрия - это очень удобный, простой и экспрессный современный метод.

Для его реализации достаточно подобрать ионоселективный электрод для определяемого иона. Примером ионометрии может являться рН-метр, в котором в качестве индикаторного используется стеклянный электрод, селективный к ионам водорода.

Потенциометрическое титрование является разновидностью титриметрических методов анализа. Титрованием называют группу количественных методов анализа, основанных на измерении количества реагента R , израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом X :



Реагент обычно применяют в виде раствора точно известной концентрации.

Такой раствор называют рабочим раствором или титрантом.

Рабочий раствор небольшими порциями добавляют в исследуемую систему до тех пор, пока не будет достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ.

При эквивалентном соотношении реагирующих веществ и имея информацию о необходимом количестве одного из реагентов реакции для эквивалентного соотношения, не составляет труда на основе закона Дальтона рассчитать количество второго реагента. (Количества веществ, вступивших в химическую реакцию, соотносятся между собой как стехиометрические коэффициенты при этих веществах в уравнении, описывающем эту реакцию).

Состояние системы, при котором достигнуто эквивалентное соотношение реагирующих веществ, называют точной эквивалентности (ТЭ).

Титриметрические методы анализа, основанные на выявлении эквивалентного соотношения реагирующих веществ путем измерения окислительно-восстановительного потенциала исследуемой системы, называются *потенциометрическим титрованием*.

В зависимости от исследуемого иона подбирается реакция титрования и соответственно гальванический элемент, т.е. электроды соответствующие образуемому раствору электролитов.

В зависимости от выбранной реакции, потенциометрические методы титрования классифицируют на кислотное-основное, осадительное, комплексометрическое и окислительно-восстановительное титрование.

Кислотно-основное титрование

В качестве реакции титрования в кислотном-основном потенциометрическом титровании используется кислотная реакция, т.е. реакция с участием протонов. Следовательно, кривая титрования в кислотном-основном потенциометрическом титровании будет представлять собой зависимость рН исследуемого раствора от объема прилитого титранта.

Величину рН раствора можно определять из измерений потенциала индикаторного электрода, обратимого относительно катионов водорода.

Например, это могут быть стеклянный или хингидронный электроды.

Осадительное потенциометрическое титрование

К осадительному титрованию относят титриметрические методы анализа, основанные на реакции осаждения. Оказалось, что требованиям, предъявляемым к реакции титрования, удовлетворяют только реакции образования малорастворимых солей серебра и ртути. В связи с

этим, эти методы чаще всего используются для определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

В качестве титранта в осадительном титровании, как правило, используется раствор азотно-кислого серебра.

В качестве индикаторных электродов используют серебряный и ртутный, а в качестве электродов сравнения - хлорсеребряный и каломельный.

Можно показать, что чем выше концентрация титруемого раствора и меньше значение константы растворимости, образующейся малорастворимой соли, тем больше величина скачка кривой титрования, которая в данном случае будет представлять собой \lg концентрации осаждаемого иона, взятый с обратным знаком.

Окислительно-восстановительное титрование

Титриметрические методы анализа, основанные на окислительно-восстановительных реакциях, называются окислительно-восстановительным титрованием.

Для проведения окислительно-восстановительного потенциометрического титрования составляют гальванический элемент из индикаторного платинового редоксэлектрода и электрода сравнения - хлорсеребряного или каломельного. Методика титрования аналогична другим видам титрования. Форма кривой и величина скачка кривой титрования зависят от природы редокс-системы, но не зависят от концентрации определяемого вещества (в отличие от других видов титрования).

Потенциометрические методы анализа, кроме классификации по типу используемой реакции, классифицируют по способу определения ТЭ.

1. Потенциометрические методы анализа с определением ТЭ по интегральной кривой титрования (рис. 12.10 а). ТЭ определяется как точка перегиба на участке кривой, соответствующем скачку кривой титрования.
2. Потенциометрические методы анализа с определением ТЭ по дифференциальной кривой титрования. Дифференциальная кривая титрования представляет собой либо первую производную от интегральной кривой титрования (рис. 12.10 б), либо вторую (рис. 12.10 в), взятой по объему прилитого титранта. Поскольку точке эквивалентности соответствует максимальная скорость изменения концентрации исследуемого вещества, то на дифференциальной кривой ТЭ проявится в виде экстремума.

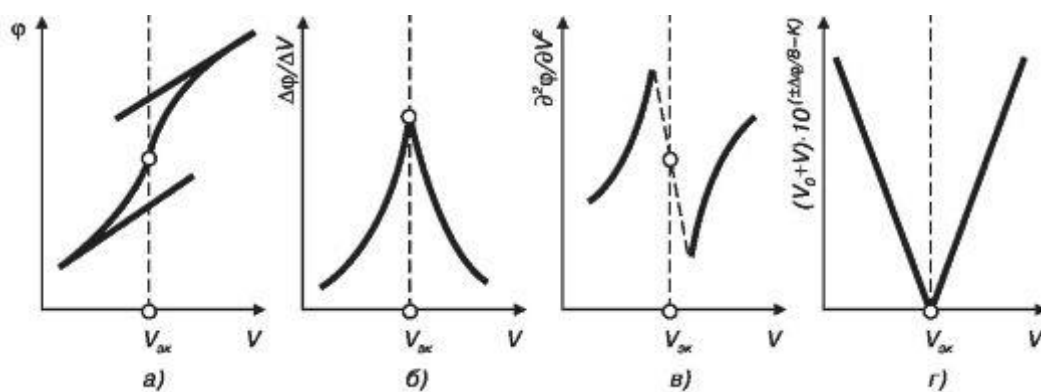


Рис.

12.10. Способы графического нахождения точки эквивалентности:

a - по интегральной кривой титрования; *б* - по первой производной кривой титрования; *в* - по второй производной кривой титрования; *г* - по методу Грана

3. Потенциометрические методы со специальными способами нахождения ТЭ. К числу таких методов относят метод Грана, основанный на спрямлении кривой титрования и ее экстраполяции к оси абсцисс (рис. 12.10 г). Спрямленные ветви кривой титрования, в координатах: $(V^0 + V)X1^{\circ \pm A} pM - k - V$ пересекают ось объемов в ТЭ. Здесь V^0 - исходный титруемый объем раствора; V - добавленный объем титранта; $A\phi$ - соответственное изменение потенциала индикаторного электрода; $B = 2.3 RT/F$; F - число Фарадея; K - произвольная константа. Для получения высокой точности необходимо использовать те участки кривой титрования, где подавлены побочные процессы.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется электродвижущей силой?
2. Охарактеризуйте электроды: стеклянный, водородный, хингидронный, хлорсеребряный и каломельный. Какие у них преимущества и недостатки?
3. Какие физико-химические величины можно определить потенциометрическим методом? Какова сущность этих определений?
4. Каков принцип определения рН? Приведите примеры определений.
5. Охарактеризуйте кислотно-основное, осадительное и окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование,
6. Каковы преимущества потенциометрических методов определения термодинамических величин?

ГЛАВА 13. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

§13.1. Неравновесные электродные процессы

Если в электрической цепи протекает электрический ток, то она находится в неравновесном состоянии (в равновесии система со временем не изменяется, а при протекании тока идет перетекание частиц, а значит, изменение системы во времени).

В цепи идет электрохимическая реакция с конечной скоростью в одном определенном направлении. В неравновесных условиях свойства электрохимических систем отличаются от свойств соответствующих равновесных систем. Отличия заключаются в следующем.

1. Скорость электрохимической реакции в анодном и катодном направлениях неодинакова.
2. Масса электродов и состав растворов вблизи них изменяются по сравнению с состоянием равновесия.
3. Потенциал электрода под током φ не равен равновесному потенциалу, а поэтому и значение напряжения (разности потенциалов) E_H отличается от значения э.д.с. Величины φ и E_H зависят не только от природы системы, ее температуры и давления, но и от силы тока. Таким образом, для неравновесной электрохимической системы должна существовать определенная связь между силой тока и значением E_H .

§13.2. Электролиз

Электролизом называют процесс, в котором химические реакции происходят при пропускании электрического тока. Он, по сути дела, обратен процессам, имеющим место в гальваническом элементе. При электро-

лизе в системе протекает электрический ток, поэтому электролиз является процессом неравновесным.

Наиболее общая схема электролиза состоит в следующем. Ионы электролита, достигая соответствующие электродов (катионы - катода; анионы - анода), в результате взаимодействия с ними уменьшают свой заряд, превращаясь в нейтральные атомы, которые отлагаются на электроде, или вступают в какую-нибудь вторичную реакцию.

Процесс электролиза всегда является окислительно-восстановительной реакцией.

Анод (положительный электрод) обладает меньшим числом электронов, чем его материал в нейтральном состоянии. Поэтому он должен интенсивно отнимать электроны, т.е. на аноде всегда имеет место окисление.

Катод (отрицательный электрод) обладает избыточными электронами по сравнению с его материалом в электрически нейтральном состоянии. Поэтому он легко отдает электроны, т.е. на катоде всегда имеет место реакция восстановления.

Оба этих процесса - анодное окисление и катодное восстановление - и составляют основу процесса электролиза.

Сообщение металлу электрического заряда извне в значительной мере отражается на взаимодействии металла с окружающим раствором. Так, сообщение положительного заряда способствует как бы оттягиванию электронов с поверхности металла внутрь. В результате облегчается непосредственное взаимодействие раствора с положительными ионами, составляющими решетку металлического кристалла. Это способствует переходу ионов в раствор, т.е. растворению металла. Наоборот, сообщение отрицательного заряда, затруднит растворение металла, и будет способствовать выделению металла из раствора на металле.

Описанные выше процессы являются причиной того, что под действием электрического тока реализуются реакции, протекание которых в обычных условиях невозможно. Например, разложение HCl в обычных условиях невозможно. Для протекания этой реакции необходимо затратить энергию в 132.26 кДж/моль. При электролизе же эта реакция легко реализуется.

Существуют строго определенные соотношения между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, выделившегося при электролизе. Это законы Фарадея. Из современных представлений о механизме электролиза эти законы вытекают вполне естественно. Ведь в растворе массу и заряд переносят одни и те же частицы - ионы.

§13.3. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. Выход вещества по току

Изменение массы электродов и состава растворов вблизи них под действием электрического тока свидетельствует о наличии химических превращений. Следовательно, должна существовать определенная зависимость между количеством электричества и массой прореагировавших веществ. Эта зависимость выражается законами Фарадея (1833-1834).

Первый закон: масса вещества (m), подвергшаяся химическому превращению под действием электрического тока, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

$$m = \mathcal{E} \cdot q \quad (13.1)$$

где \mathcal{E} -

электрохимический эквивалент.

Второй закон Фарадея состоит в том, что при прохождении одного и того же количества электричества через раствор электролита масса веществ, выделившихся или разложившихся на электродах, пропорциональна химическим эквивалентам этих веществ - $M_{1/z}$.

Из второго закона Фарадея следует, что для превращения 1 моль эквивалентов любого вещества необходимо пропустить через раствор одно и то же количество электричества. Эта величина, равная 96500 К/моль, была названа впоследствии постоянной Фарадея - F . Таким образом, коэффициент \mathcal{E} из первого закона Фарадея связан прямой зависимостью с химическим эквивалентом вещества. По второму закону необходимо отнести химический эквивалент вещества к единице количества электричества:

$$\mathcal{E} = M_{1/z} \frac{1}{F} \quad (13.2)$$

Учитывая связь $M_{1/z}$ с молярной массой M , можно записать:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{z} \frac{1}{F} \quad (13.3)$$

где z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

Объединяя

формулы (13.1) и (13.3), получим выражение закона Фарадея, обычно применяемое на практике:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{z} \cdot q \quad (13.4)$$

В процессе электролиза на электроде может происходить одновременное электроокисление или восстановление двух и более веществ. Необходимое условие использования той или иной электрохимической реакции состоит в том, чтобы практически все расходуемое количество электричества затрачивалось на превращение лишь определенного вещества. Показателем того, насколько это условие выполняется, является величина, называемая *выходом по току* η .

Выход по току η (%) численно равен отношению массы практически выделенного вещества к массе вещества, которая должна выделиться по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{m \cdot F \cdot z}{i \cdot t \cdot M} \cdot 100 \quad (13.5)$$

где i , t — ток и время электролиза соответственно.

§13.4. Скорость электрохимических процессов

Скорость электрохимических процессов определяется количеством вещества, изменившимся за единицу времени:

$$v = \pm \frac{dm}{dt} \quad (13.6)$$

Так как между массой прореагировавшего вещества и количеством прошедшего электричества существует прямая пропорциональность, то, используя равенство (13.1), можно написать:

$$v = \mathcal{E} \frac{dq}{dt} = \mathcal{E} \cdot i \quad (13.7)$$

т.е.

скорость электрохимической реакции пропорциональна току электролиза.

Все электрохимические реакции протекают на границе раздела электрод - раствор электролита, а поэтому их скорость зависит от площади раздела S . Ток, протекающий через единицу поверхности, называют *плотностью тока* j :

$$j = \frac{i}{S} \quad (13.8)$$

§13.5. Потенциал разложения и перенапряжение

В принципе процессы электролиза обратны процессам работы соответствующих гальванических элементов, и при обратимом проведении термодинамическая характеристика их должна совпадать. Однако на практике процесс сопровождается побочными явлениями, делающими его не вполне обратимым.

При электролизе сила тока, (а следовательно, и количество вещества, получаемого в единицу времени) зависит от разности потенциалов, приложенной к электродам. Повышая эту разность, мы увеличиваем силу тока, и, наоборот, снижая ее - уменьшаем силу тока. Однако для того чтобы какой-нибудь процесс электролиза протекал с заметной скоростью, разность потенциалов, приложенная к электродам, должна быть не меньше некоторой определенной характерной для этого процесса величины. Эта наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется *потенциалом разложения (или напряжением разложения)*.

Легко видеть, что потенциал разложения не может быть меньше, чем э.д.с. гальванического элемента, отвечающего обратной реакции. В противном случае можно было бы создать «вечный двигатель», получая от гальванического элемента больше энергии, чем затрачивается на регенерацию продуктов его работы.

Разность между потенциалом разложения и э.д.с. обратной цепи называется *перенапряжением при электролизе*.

Существуют методы, дающие возможность измерять не только потенциал разложения для данного элемента в целом, но и соответствующие составляющие его для каждого из электродов в отдельности. Эти составляющие называют *потенциалами выделения* или *потенциалами растворения* (в зависимости от того, какой процесс имеет место на электроде).

Потенциал выделения (растворения), очевидно, не может быть меньше потенциала этого электрода при равновесном процессе в гальваническом элементе. При отсутствии побочных процессов он может быть равен этому потенциалу, но в большинстве случаев он несколько больше его. Это явление получило название *перенапряжение на электродах*.

Таким образом, термин «перенапряжение» применяется и к данному процессу электролиза в целом (*перенапряжение при электролизе*), и к отдельным электродным процессам в отдельности (*перенапряжение на электродах*). Он же применяется для характеристики величины перенапряжения.

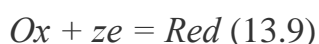
Перенапряжение при электролизе равно разности между напряжением, приложенным к электродам, и эдс гальванического элемента, отвечающего обратной реакции.

Перенапряжение при электролизе является суммой перенапряжений на электродах. Соответственно, перенапряжение на электроде будет равно разности между потенциалом выделения (растворения) и равновесным потенциалом данного электрода. Это, в силу поляризации, справедливо только при очень малой плотности тока.

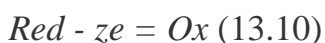
Опытным путем установлено, что большие значения перенапряжения свойственны процессам выделения газов. Причем величина перенапряжения существенно зависит от материала электрода и состояния его поверхности.

§13.6. Электродная поляризация

При практическом использовании электрохимических систем через систему протекает внешний ток. При этом равновесное состояние $Ox + ze = Red$, существующее на электроде в отсутствие внешнего тока, нарушается. В зависимости от направления тока электродная реакция может идти в катодном



или анодном



направлениях. В этих условиях потенциал электрода отклоняется от равновесного, приобретенного им в отсутствие тока. Это явление, а также разность между потенциалом электрода под током φ и равновесным потенциалом φ_0 в том же электролите называется *электродной поляризацией* $\Delta\varphi$.

Изменение потенциала электрода под действием внешнего тока называется электродной поляризацией.

Электродная поляризация является функцией тока: чем выше плотность тока, тем больше значение поляризации. Для анодного процесса величина потенциала

электрода под током более положительна, чем равновесный потенциал, и $A\varphi$ имеет знак плюс (рис. 13.1). Для катодного процесса потенциал электрода под током более отрицателен, чем равновесный потенциал, и $A\varphi$ имеет знак минус.

Поляризация возникает благодаря изменению двойного электрического слоя, обусловленного замедлением электродных процессов. Причин замедления может быть несколько. Если известна причина поляризации, то вместо термина «поляризация» используют термин «перенапряжение».

Замедление электродного процесса может иметь место на любой его стадии, ибо это процесс многостадийный. Каждая из стадий в различной степени замедляет электродную реакцию. Лимитировать общую скорость процесса может в принципе любая стадия. В упрощенной схеме можно рассматривать только две обязательные стадии: разряд (ионизацию) и массоперенос, т.е. стадию переноса заряда. Если лимитирующей стадией является разряд - ионизация, то возникает *кинетическая поляризация*. В случае замедленного массопереноса возникает *концентрационная поляризация*.

Кинетическая поляризация

Кинетическая поляризация или перенапряжение перехода возникает тогда, когда наиболее медленной стадией электродного процесса является собственно электрохимическая реакция (разряд, ионизация).

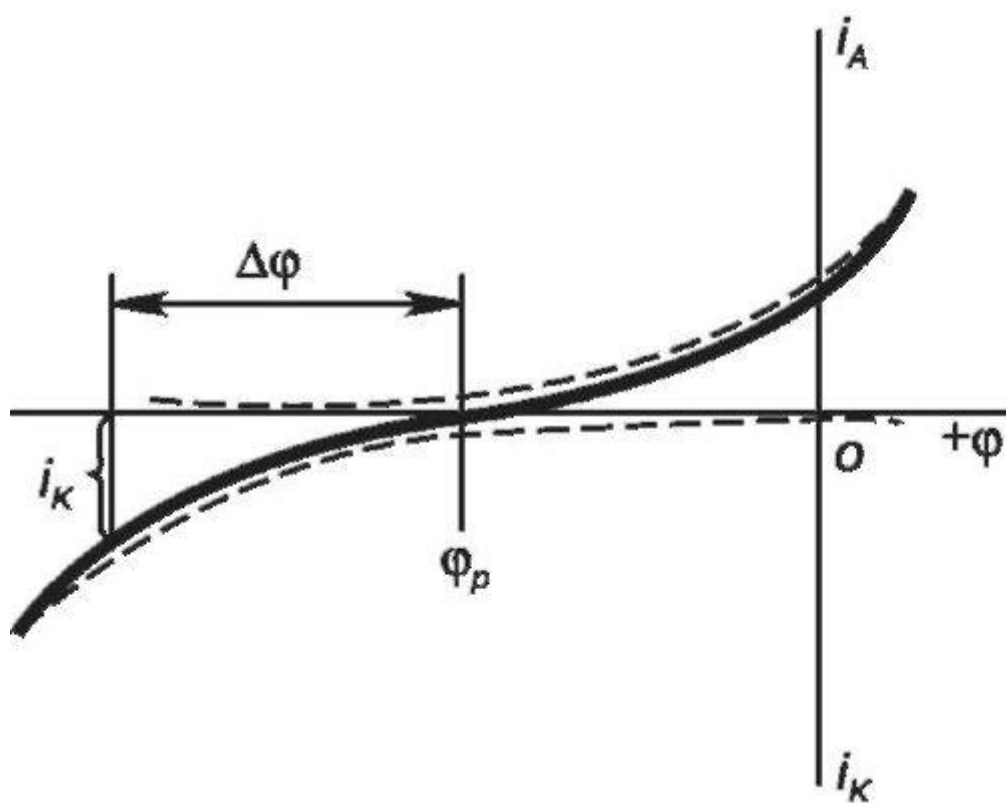


Рис.

13.1. Поляризационные кривые

Замедленность стадии «разряд, ионизация» указывает на то, что протекание реакции возможно лишь для частиц, обладающих, по сравнению со средней, некоторой дополнительной энергией. Величина этой дополнительной энергии $A\varphi$, энергии, которую нужно сообщить электроду для протекания процесса с заметной скоростью, количественно характеризует кинетическую поляризацию:

$$\Delta\varphi_l = \varphi - \varphi_0 \Big|_{I=0} \quad (13.11)$$

Мерой

скорости электрохимической реакции является плотность тока. Отсюда зависимость поляризации от тока: увеличение числа частиц, вовлеченных в реакцию, требует больше энергии.

При одной и той же плотности тока перенапряжение перехода в зависимости от материала электрода будет разной. Это связано с разной устойчивостью двойного электрического слоя у разных материалов. Устойчивость слоя, а значит, и устойчивость потенциала к внешним воздействиям, характеризуется *током обмена*: током, который протекает через границу электрод-раствор в условиях равновесия. Очевидно, что если внешний ток меньше тока в равновесии, то его влияние на двойной слой несущественно и

поляризации электрода не происходит. Поэтому при изготовлении электродов сравнения, для которых необходимо обеспечить постоянство значения потенциала, используются системы с большим током обмена.

Концентрационная поляризация (диффузионное перенапряжение)

Причиной возникновения концентрационной поляризации является обеднение поверхностного слоя электроактивным веществом, расходуемым в ходе электрохимической реакции, из-за медленной диффузии его из глубины раствора.

Кинетическая поляризация

Кинетическая поляризация или перенапряжение перехода возникает тогда, когда наиболее медленной стадией электродного процесса является собственно электрохимическая реакция (разряд, ионизация).

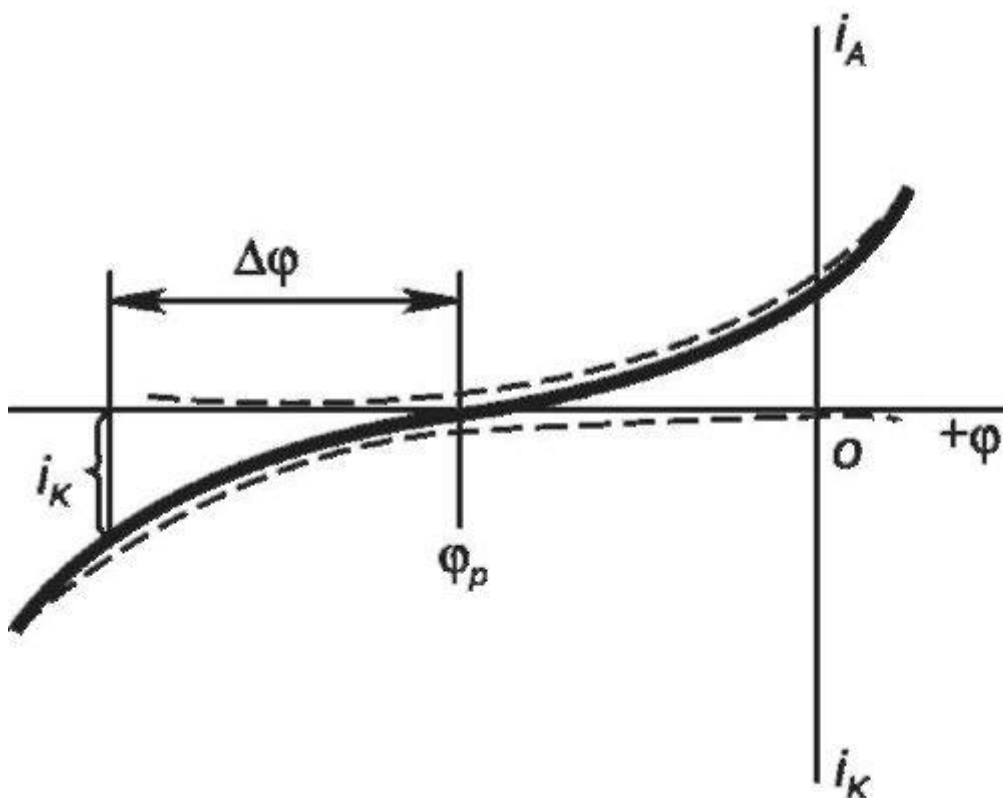


Рис.

13.1. Поляризационные кривые

Замедленность стадии «разряд, ионизация» указывает на то, что протекание реакции возможно лишь для частиц, обладающих, по сравнению со средней, некоторой дополнительной энергией. Величина этой дополнительной энергии $A\phi_i$, энергии, которую нужно сообщить электроду для протекания процесса с заметной скоростью, количественно характеризует кинетическую поляризацию:

$$\Delta\varphi_I = \varphi - \varphi_0 \Big|_{I=0} \quad (13.11)$$

Мерой

скорости электрохимической реакции является плотность тока. Отсюда зависимость поляризации от тока: увеличение числа частиц, вовлеченных в реакцию, требует больше энергии.

При одной и той же плотности тока перенапряжение перехода в зависимости от материала электрода будет разной. Это связано с разной устойчивостью двойного электрического слоя у разных материалов. Устойчивость слоя, а значит, и устойчивость потенциала к внешним воздействиям, характеризуется *током обмена*: током, который протекает через границу электрод-раствор в условиях равновесия. Очевидно, что если внешний ток меньше тока в равновесии, то его влияние на двойной слой несущественно и поляризации электрода не происходит. Поэтому при изготовлении электродов сравнения, для которых необходимо обеспечить постоянство значения потенциала, используются системы с большим током обмена.

Концентрационная поляризация (диффузионное перенапряжение)

Причиной возникновения концентрационной поляризации является обеднение поверхностного слоя электроактивным веществом, расходующимся в ходе электрохимической реакции, из-за медленной диффузии его из глубины раствора.

При протекании тока на катоде идет разряд ионов с постоянной скоростью, обусловленной заданной плотностью тока, и концентрация катионов у катода уменьшается. Транспорт катионов к катоду осуществляется миграцией, скорость которой в данном электрическом поле постоянна, и диффузией. Скорость последней со временем изменяется. Вначале она будет малой, так как разность между концентрацией ионов у электрода и в массе электролита очень мала. С течением времени концентрация катионов у катода (за счет электродного процесса) уменьшается, а скорость диффузии возрастает. При достижении стационарного состояния скорость транспорта ионов и скорость их разряда сравниваются. Однако, концентрация катионов у электрода будет меньше, чем в объеме электролита. Это, в соответствии с уравнением Нернста, значит уменьшение потенциала электрода. Катод становится более отрицательным:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln c^* \quad (13.12)$$

Аналогичным путем можно показать, что при пропускании через систему тока концентрация потенциалобразующих ионов у анода возрастает. Следовательно, в соответствии с (13.12), потенциал анода становится более положительным.

Поскольку из-за концентрационной поляризации измеренная разность потенциалов E_H всегда ниже действительной, в методах, основанных на измерении равновесного потенциала, концентрационную поляризацию необходимо свести к минимуму, снижая плотность тока и перемешивая раствор.

Однако концентрационная поляризация является основой ряда электрохимических методов: полярография, амперометрическое титрование, вольтометрия. В этом случае стремятся создать условия для ее максимального проявления за счет высокой плотности тока на индикаторном электроде и проведения измерений в разбавленном неперемешиваемом растворе.

§13.7. Полярография

Классическая полярография основана на изучении вольт-амперных кривых, полученных при электролизе раствора, в котором присутствуют электровосстанавливающиеся или электроокисляющиеся, т.е. электроактивные вещества. Принципиальная схема полярографической установки показана на рис. 13.2.

В классической полярографии в качестве катода очень часто используют ртутный капельный электрод. Анодом служит слой ртути на дне электролитической ячейки. Площадь поверхности донной ртути в несколько тысяч раз больше площади поверхности капельки ртути.

Для проведения полярографического анализа составляют схему из двух электродов A и K этой системе прикладывают разность потенциа-

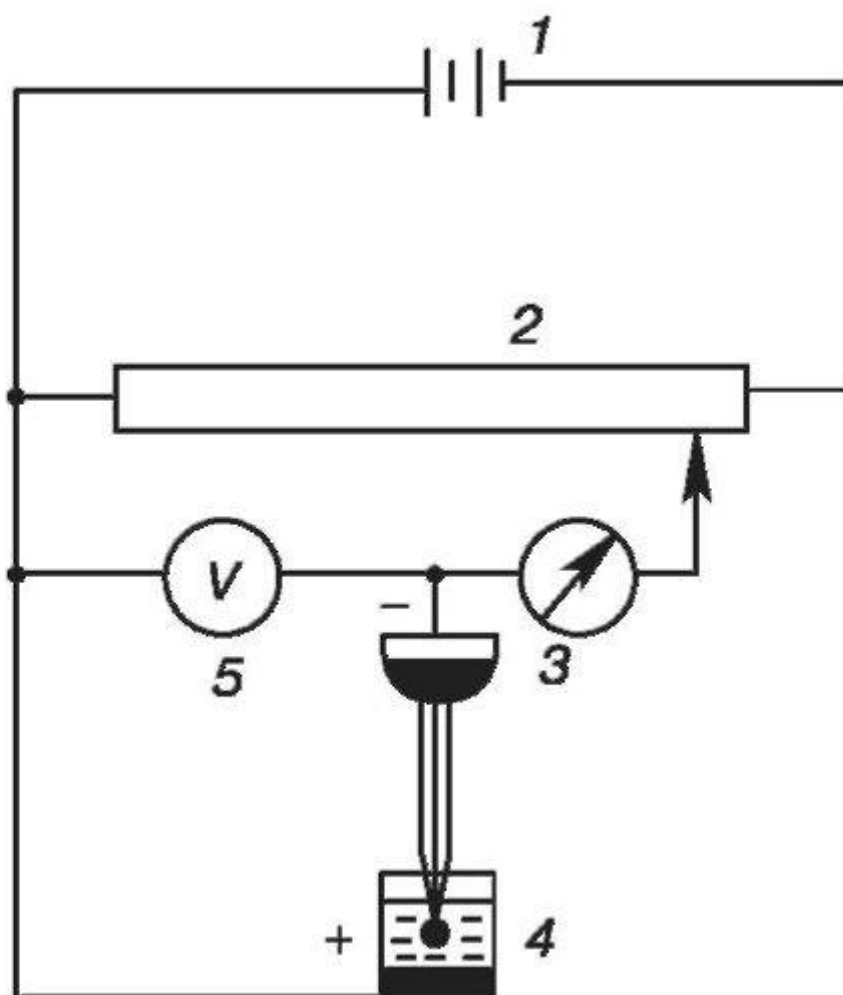


Рис.

13.2. Схема установки для полярографии

лов от внешнего источника 1. Изменяя приложенное напряжение от 0 до 2-3 В, определяют зависимость силы тока, протекающего через ячейку, от величины приложенной разности потенциалов (рис. 13.3). Величину силы тока, проходящего через ячейку, регулируют перемещением движка потенциометра 2.

Напряжение E , поданное на ячейку, создает поляризацию электродов $A\varphi$ и расходуется на преодоление омического сопротивления электролита iR в ячейке:

$$E = \Delta\varphi + iR \quad (13.13)$$

Рассмотрим полярографирование на примере водного раствора CuSO_4 . На катоде возможно протекание двух процессов: разряд Cu^{2+} и ионов H^+ . Поскольку потенциал

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ В}$$

более положителен, чем

$$\varphi_{\text{H}^{2+}, \text{H}_2}^0 = 0$$

то в

области небольших плотностей тока при низких катодных потенциалах будет происходить выделение меди (рис. 13.3, участок *BCD*).

По мере повышения плотности тока концентрация ионов меди у катода падает, что сопровождается ростом катодного потенциала (см. ур. (13.12)).

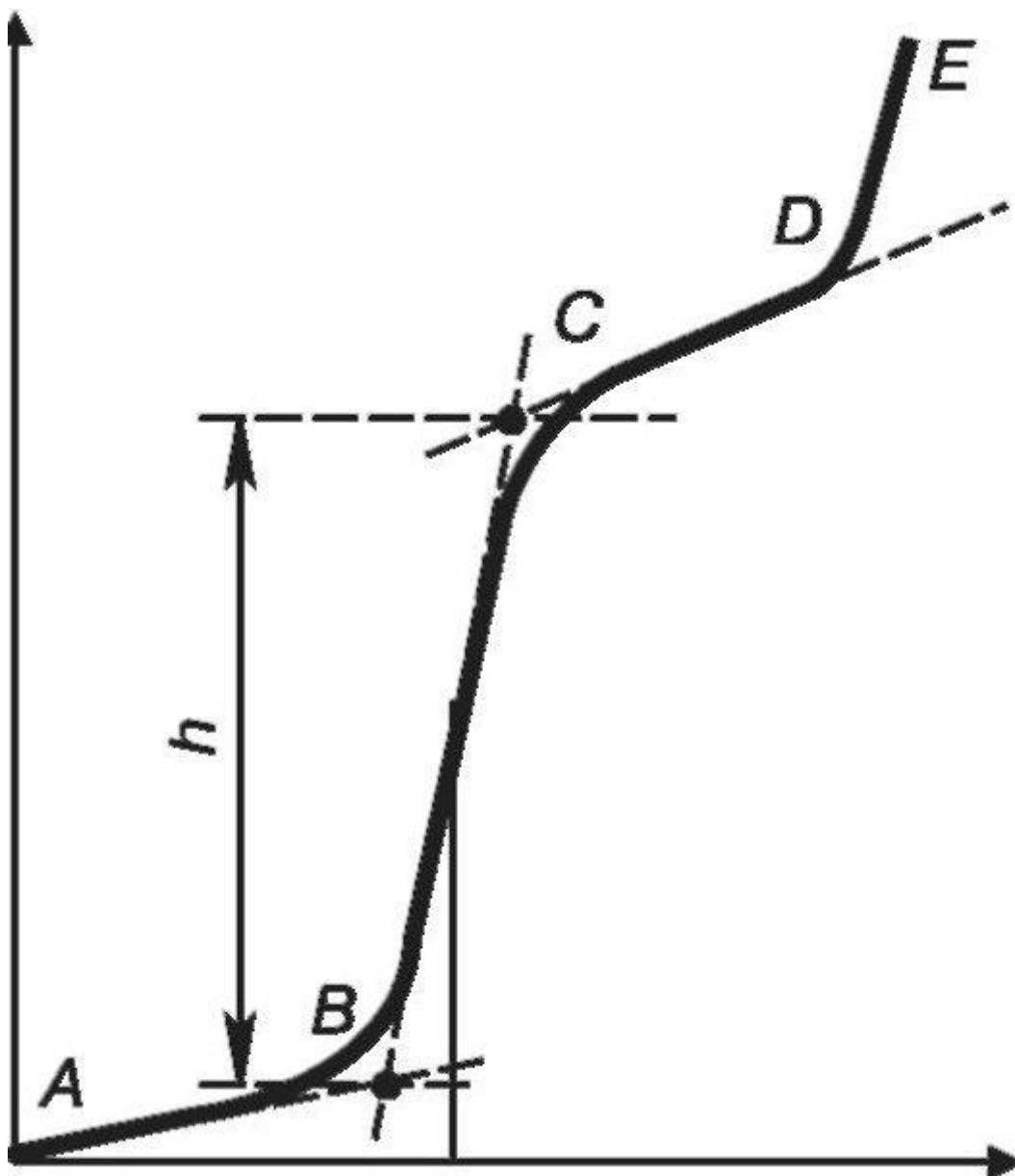


Рис. 13.3. Полярографическая кривая

При предельной плотности тока i_{np} концентрация у катода равна нулю. Тогда, в соответствии с (13.12) потенциал катода должен стремиться к минус бесконечности. Однако возрастание потенциала ограничено присутствием в растворе других ионов, способных восстанавливаться на катоде при более высоком потенциале. В рассматриваемом примере это будет водород (участок DE на кривой рис.13.3). При значениях плотности тока, превышающей предельное, одновременно протекают два процесса: выделение меди и водорода.

В полярографии процесс проводят в условиях, когда в растворе наряду с потенциалобразующими ионами в большом избытке содержатся

индифферентные соли, ионы которых не участвуют в электродных процессах, но переносят ток (соли щелочных металлов). Потенциалобразующие ионы поступают к электроду практически только за счет диффузии: их числа переноса практически равны нулю. В этих условиях предельная плотность тока i_d называется диффузионной и она связана с концентрацией ионов c в растворе линейной зависимостью, на которой и основывают количественный анализ в полярографии.

$$i_d = Kc \quad (13.14)$$

где K - константа Ильковича.

Качественный анализ в полярографии основан на способности разных ионов восстанавливаться при разных электродных потенциалах. Отсюда ступенчатый характер полярограмм и зависимость положения ступеньки на оси потенциалов от природы ионов, образующих эти ступеньки.

Метод предложен в 1922 г. чешским ученым Гейровским.

§13.8. Амперометрическое титрование

Метод амперометрического титрования основан на измерении диффузионного тока, проходящего через электролитическую ячейку, состоящую из индикаторного электрода (например, ртутный капельный) и электрода сравнения (например, каломельного) при постоянном значении потенциала.

Величину потенциала с целью повышения чувствительности метода выбирают таким образом, чтобы титрование проводилось при предельных токах восстановления или окисления веществ.

Для фиксирования точки эквивалентности в методе амперометрического титрования используют появление или исчезновение диффузионного тока на поляризующемся микроэлектроде.

В основе метода лежит пропорциональность между величиной диффузионного тока и концентрацией вещества, участвующего в электрохимическом процессе на электроде и обуславливающего наблюдаемый диффузионный ток. Для применения метода амперометрического титрования к какой-либо реакции, используемой для объемных определений, необходимо, чтобы одно из реагирующих веществ восстанавливалось или окислялось на индикаторном электроде и при выбранном для титрования потенциале величина

диффузионного тока была бы пропорциональна концентрации (см. уравнение (13.14)).

Следовательно, метод амперометрического титрования представляет собой видоизменение полярографического метода анализа, поскольку он основан на измерении величины диффузионного тока восстановления или окисления реагирующих веществ. Непосредственную связь между методами амперометрического титрования и полярографическим можно показать графически.

На рис. 13.4 а приведены полярографические кривые растворов соли цинка разной концентрации. Если, исходя из приведенных полярограмм, построить график зависимости величины диффузионного тока от концентрации цинка в растворе, получим ряд точек на прямой линии (рис. 13.4 б). Эта прямая отвечает уравнению (13.14).

Подобную прямую можно получить и экспериментальным путем. Если к раствору, содержащему ионы цинка, прибавлять какой-нибудь осадитель, то снижение концентрации ионов цинка в растворе вызывает соответствующее уменьшение диффузионного тока. Предварительно устанавливают потенциал индикаторного электрода таким образом, чтобы он находился в пределах площадки предельного тока, например, при использовании в качестве электрода сравнения каломельного электрода для титрования цинка можно выбрать потенциал $\varphi = -1.65$ В. Тогда весь процесс амперометрического титрования будет подобен процессу последовательного снятия полярограммы ряда растворов солей цинка различной концентрации.

При амперометрическом титровании после каждого добавления титранта (в данном случае осадителя) нет необходимости снимать всю полярограмму, достаточно лишь определить величину предельного тока. Для этого на предварительно снятой полярографической кривой цинка

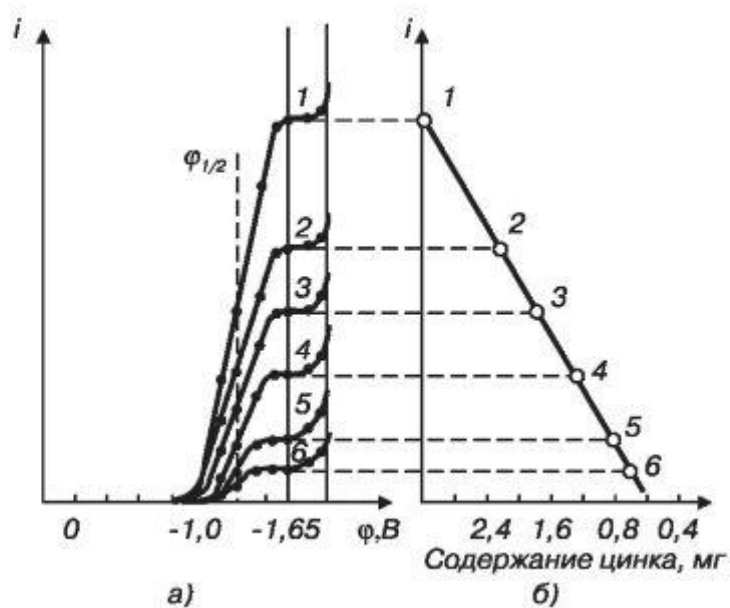


Рис.

13.4. Графическое изображение связи между полярографией и амперометрическим титрованием.

а - полярограммы растворов соли цинка разной концентрации; *б* - изменение силы тока в растворах соли цинка при титровании

выбирают потенциал, находящийся в пределах площадки предельного тока (рис. 13.4 а). Этот потенциал поддерживают постоянным в течение всего процесса осаждения цинка. По мере прибавления осадителя, например феррацианида калия, предельный ток цинка будет уменьшаться (серия полярограмм на рис. 13.4 а). Построив зависимость величины предельного тока от количества добавленного титранта, получим типичную кривую титрования. После полного осаждения цинка ток останется постоянным (рис. 13.5 а). Для построения кривой титрования достаточно иметь 3-4 точки для каждой ветви кривой. Точку эквивалентности находят экстраполяцией. Важной особенностью метода амперометрического титрования, отличающей его от полярографии, является следующее: в полярографическом методе анализа сам определяемый ион должен восстанавливаться (окисляться) на электроде, для метода амперометрического титрования это не является обязательным: достаточно, чтобы на электроде мог восстанавливаться (окисляться) хотя бы один из двух участвующих в титровании реагентов или продукт реакции. Для проведения метода амперометрического титрования необхо-

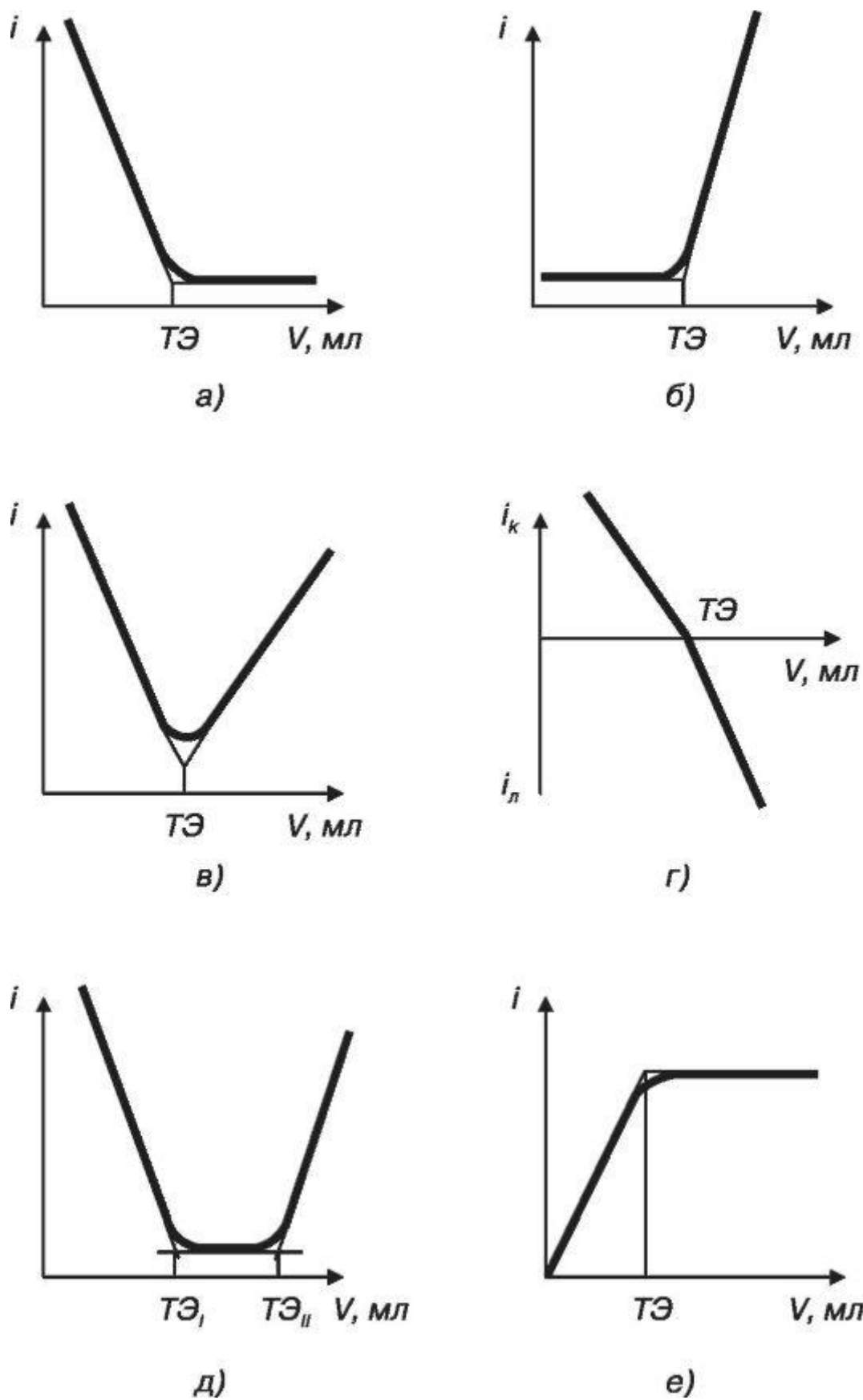


Рис.

13.5. Формы кривых амперометрического титрования

можно установить на индикаторном электроде потенциал, отвечающий области диффузионного тока того вещества, которое участвует в электродном процессе

и концентрация которого изменяется в процессе титрования, для этой цели можно использовать реакции осаждения (например, титрования цинка ферроцианидом калия), реакции окисления-восстановления (например, титрование ванадата солью Мора) и реакции комплексообразования (например, титрование при помощи различных комплексонов).

Необходимым условием для применения метода амперометрического титрования является предварительное полярографическое исследование реагирующих веществ, а иногда и продуктов реакции. После такого исследования выбирается потенциал индикаторного электрода. Титрование проводят при потенциале индикаторного электрода, который соответствует области диффузионного тока иона, дающего электродную реакцию. Если потенциал электрода выбран правильно, то прямолинейный ход кривой титрования сохраняется в широких пределах концентрации. Если же потенциал не соответствует области диффузионного тока, то на кривой титрования появляется «загиб», свидетельствующий о том, что прямолинейная зависимость не выдерживается.

Если реакция, амперометрического титрования протекает по схеме $A + B = AB$, то возможны следующие случаи:

1) В электродную реакцию вступает одно вещество А, т.е. оно электроактивно. Тогда в зависимости от того, какое вещество добавляется в раствор в процессе титрования, возможны два вида кривых. Если А - определяемое вещество, а к нему добавляется титрующее вещество В как, например, при титровании свинца сульфатом натрия, кривая соответствует кривой *a* на рис. 13.5. Если же В - определяемое вещество, а титрантом является электроактивное вещество А, то предельный ток вещества А появляется и возрастает после точки эквивалентности (ТЭ) по мере добавления избытка титранта (рис. 13.5 б)

2) В электродную реакцию вступают оба реагирующих вещества А и В. В большинстве случаев потенциалы восстановления или окисления веществ А и В различны, поэтому при титровании могут быть получены кривые различного вида в зависимости от того, при каком потенциале электрода проводится амперометрическое титрование. В случае, когда титрование проводят при потенциале, достаточном для достижения предельного тока обоих веществ, получают кривые типа, рис. 13.5 в. До ТЭ ток обусловлен восстановлением или

окислением вещества А, так как добавляемое к раствору вещество В сразу вступает в реакцию. После ТЭ ток обусловлен восстановлением или окислением

избыточного вещества В в растворе. Если же одно из веществ при данном потенциале будет восстанавливаться, а другое окисляться, то ток после ТЭ изменит свое направление (рис. 13.5 г).

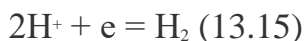
3) Если в определяемом растворе присутствуют разные ионы, способные давать соединения с одним и тем же титрантом и один из этих ионов электроактивен при данном потенциале, а другой - нет, то имеем кривую типа δ на рис. 13.5. Например, титрование свинца и бария бихроматом с использованием в качестве индикаторного электрода ртутного капельного. По мере титрования свинца ток уменьшается и, достигнув минимального значения, остается постоянным во время титрования бария. После ТЭ ток возрастает вследствие восстановления бихромата.

4) Возможны и такие случаи, когда при заданном значении потенциала индикаторного электрода электрохимически неактивны как определяемое вещество, так и титрант. Электрохимически активное вещество образуется в процессе титрования и, восстанавливаясь (или окисляясь) на электроде, дает диффузионный ток (рис. 13.5 е).

§13.9. Электрохимическая коррозия металлов

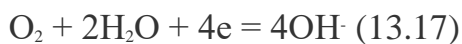
Электрохимической коррозией называется процесс на поверхности металла, заключающийся в его окислении под влиянием окислителя, восстанавливающегося при этом.

Коррозия происходит в присутствии влаги, содержащей пары кислот и газы (CO_2 , NO_2 , SO_3), способные давать в воде растворы кислот. При воздействии иона водорода на металл протекают реакции:



Скорость восстановления H^+ за счет электронов с поверхности металла зависит от разности стандартных потенциалов водорода и металла. Чем больше эта разность, тем больше скорость окисления. У поверхности металла может оказаться O_2 . Кислород является более сильным

окислителем, чем ион водорода, что следует из расположения этих элементов в ряду стандартных потенциалов. В этом случае вместо реакции (13.15) имеет место реакция:



Для защиты от коррозии применяют лаки, краски, окисные пленки, металлы (катодные и анодные покрытия). За исключением анодного, все остальные покрытия перестают защищать металл при повреждении поверхности. При анодном покрытии, в качестве которого используется металл, более отрицательный в ряду напряжения (например, цинк), при механическом повреждении процесс окисления не затрагивает основного металла, как это имеет место, например, при катодном покрытии (например, после лужения железа оловом).

Вопросы для самопроверки

1. Чем отличаются свойства неравновесных систем от соответствующих систем в равновесии?
2. Сформулируйте законы Фарадея.
3. Что называется электролизом?
4. Что такое выход по току? Как зависит скорость электрохимической реакции от силы тока?
5. Что называется поляризацией электрода? Назовите причины поляризации.
6. Какие вы знаете стадии электрохимического процесса?
7. Что такое напряжение разложения?
8. Нарисуйте схему установки для полярографии.
9. Как определить очередность окисления и восстановления веществ при электролизе?
10. Объясните суть полярографии.
11. Что называется диффузионным током?
12. На чем основан качественный и количественный анализ в полярографии?
13. В чем заключается принцип амперометрического титрования?
14. Нарисуйте и проанализируйте наиболее важные кривые амперометрического титрования.

ГЛАВА 14. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

§14.1. Движение ионов в электрическом поле. Удельная электрическая и молярная (эквивалентная) проводимость растворов электролитов. Закон Кольрауша

Чтобы вещество могло проводить электрический ток, в нем должны присутствовать свободные заряженные частицы, способные направленно перемещаться под действием электрической силы. В зависимости от их типа различают *проводники первого рода* и *проводники второго рода*. В проводниках первого рода носителями тока выступают электроны. Примером таких проводников являются металлы. К проводникам второго рода относят вещества, проводящие электрический ток с помощью ионов. Растворы электролитов содержат ионы, следовательно, они относятся к проводникам второго рода.

В растворе сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При приложении к раствору электрического поля возникает электрическая сила, заставляющая ионы двигаться направленно (мигрировать) и ускоренно. Одновременно с увеличением скорости возрастает сопротивление среды, и через малый промежуток времени скорость движения ионов становится постоянной. Величина скорости зависит от природы иона, среды, в которой он движется, и от электрической силы, поэтому сравнение скоростей движения различных ионов производят при одинаковой напряженности электрического поля, равной единице. Напомним, что напряженностью электрического поля ϵ называется сила, которая действует на единичный положительный пробный заряд.

Скорость движения v заряженной частицы в единичном электрическом поле ϵ (1 В/м или 1 В/см) называется электрической *подвижностью* u .

$$u = v/\epsilon \quad (14.1)$$

Подвижность ионов зависит от природы и размера иона, от температуры раствора, от вязкости и диэлектрической проницаемости растворителя. Обычно подвижность возрастает с температурой, с уменьшением вязкости и с увеличением размеров ионов. Последнее обусловлено тем, что ионы малого размера склонны к сильной сольватации.

Наибольшей подвижностью обладают ионы водорода и гидроксила. Их подвижность в среднем на порядок превышает подвижность других ионов. Аномально высокая электрическая подвижность обусловлена особым, «прыжковым» механизмом движения, когда за счет перераспределения водородных связей перенос протона или гидроксила фактически происходит вдоль цепочки из молекул воды, соединенных водородной связью.

Прыжковая модель подвижности позволяет понять тот примечательный факт, что ионы водорода движутся во льду в 50 раз быстрее, чем в жидкой воде. Лед кристаллизуется в структуре, благоприятной для быстрого переноса ионов водорода по механизму, изложенному выше.

Способность системы проводить электрический ток оценивается *электрической проводимостью* G , которая представляет собой ток, протекающий через образец при приложении к нему единичной разности потенциалов $\Delta\varphi$.

$$G = \frac{i}{\Delta\varphi} = \frac{i}{U} \quad (14.2)$$

где $\Delta\varphi = U$ — напряжение, так обычно в электротехнике называют разность потенциалов.

Единицей измерения проводимости в системе СИ является Сименс; его обозначение «См», в отличие от единицы длины «см».

Проводимость обратно пропорциональна электрическому сопротивлению R , которое измеряется в Омах, поэтому часто электрическую проводимость измеряют в Ом^{-1} .

Проводящие свойства электролитов количественно оцениваются удельной и молярной проводимостью. *Удельной электрической проводимостью* κ называют величину, численно равную току, который протекает через единицу площади образца при приложении к нему электрического поля единичной напряженности ε :

$$\kappa = j/\varepsilon \quad (14.3)$$

где j — плотность тока.

Размерность удельной электрической проводимости См см^{-1} , но так как удельная электрическая проводимость является величиной обратной удельному сопротивлению, то для ее измерения часто используют единицы $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Удельная электрическая проводимость характеризует проводящие свойства столбика раствора электролита с единичной площадью и единичной длиной.

Она зависит от природы вещества и температуры, что нетрудно увидеть, если принять во внимание ее определение (14.3), в которое входит плотность тока j . Последняя представляет собой поток заряженных частиц, проходящий в единицу времени через единицу площади, который легко найти умножив концентрацию таких частиц e на скорость их движения v :

$$\kappa = j/\varepsilon = (F c_1 v)/\varepsilon = F c_1 u \quad (14.4)$$

где $c_1 = \alpha c$; α , c — степень и концентрация электролита соответственно; F — число Фарадея, имеющее смысл заряда одной частицы, в мольном представлении — 1 моль 1-валентного иона.

Из (14.4)

видно, что зависимость удельной проводимости от природы вещества и температуры обусловлена электрической подвижностью, входящей в выражение для проводимости.

Кроме удельной электрической проводимости проводящие свойства растворов электролитов оценивают *молярной (эквивалентной) электрической проводимостью* λ .

Молярная электрическая проводимость определяется как электропроводность объема, содержащего 1 моль электролита:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (14.5)$$

где c — молярная концентрация раствора.

Эквивалентная электрическая проводимость также представляет собой проводимость объема, содержащего 1 моль, но моль эквивалента.

В системе СИ концентрации выражают в моль на м^3 , поэтому размерностью молярной проводимости будет $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2\text{моль}^{-1}$ (или $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$). Эквивалентная проводимость имеет размерность $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль экв.}^{-1}$

В табл. 14.1 приведены удельные и молярные электропроводности водных растворов хлористого калия при 298 К. Можно видеть, что при уменьшении концентрации в 10 раз удельная электропроводность

уменьшается также почти в 10 раз. С другой стороны, молярная проводимость изменяется незначительно и возрастает, приближаясь к предельному значению при бесконечном разбавлении, которое называется предельной молярной проводимостью и обозначается символом λ^∞ .

Таблица 14.1. Молярная электропроводность водных растворов хлористого калия при 298 К

Число моль на литр	Число моль на 1 м ³	κ , Ом ⁻¹ м ⁻¹	λ , Ом ⁻¹ м ² моль ⁻¹
1	10 ³	11.19	0.01119
0.1	10 ²	1.289	0.01289
0.01	10	0.1413	0.01413
0.001	1	0.01469	0.01469
0.0001	0.1	0.001489	0.01489

На рис.14.1

показана зависимость молярной электропроводности хлористого калия и других электролитов от корня квадратного из концентрации при 298 К. Экстраполяция кривых на этом графике в область бесконечного разбавления дает λ^∞ . Это такое значение, при котором ионы настолько сильно удалены друг от друга, что не взаимодействуют между собой и не препятствуют друг другу при движении к электродам.

Причина построения λ от a не от c становится очевидной, если построить график зависимости λ от c по данным для хлористого калия. Тогда можно увидеть, что наклон кривой быстро возрастает по мере приближения к нулю, и поэтому экстраполяция к λ^∞ невозможна. С другой стороны в работах Дебая, Гюккеля и Онзагера по-

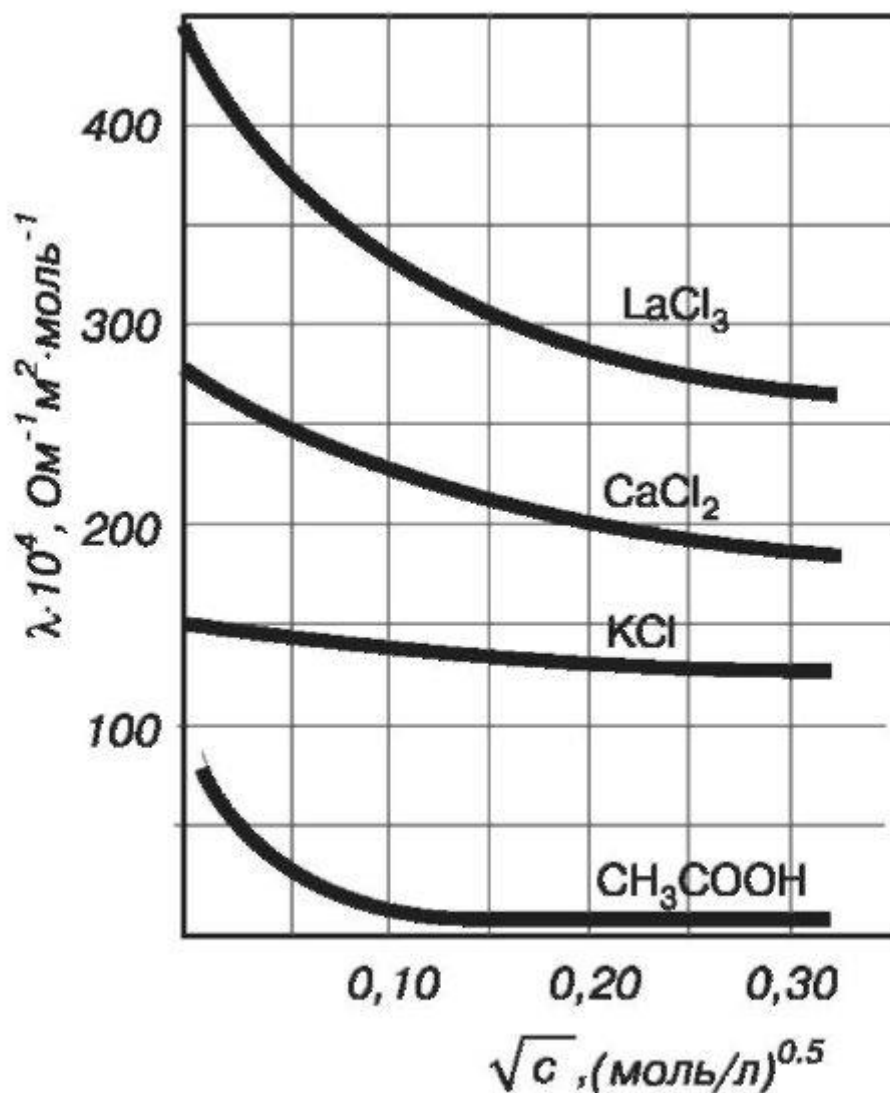


Рис.

14.1. Зависимость молярной электропроводности хлористого калия и других электролитов от корня квадратного из концентрации при 298 К

казано, что уменьшение проводимости с возрастанием концентрации раствора сильного электролита описывается выражением

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})c^{1/2} \quad (14.6)$$

где A и B — некоторые константы.

И поэтому

экстраполяция молярной проводимости к бесконечному разбавлению в координатах λ от становится линейной.

Как видно из рис. 14.1, зависимость молярной электропроводности от концентрации для уксусной кислоты резко отличается. Для вещества, подобного уксусной кислоте, т.е. для слабых электролитов, невозможно определить предельную молярную электропроводность путем экстраполяции к бесконечному разбавлению.

Молярная проводимость сильного электролита равна сумме вкладов отдельных ионов. Это соотношение, найденное Кольраушем, особенно полезно при бесконечном разбавлении, поскольку в этом случае движение разных ионов полностью независимо, так что при использовании различных электролитов получаются одни и те же ионные проводимости. *Закон Кольрауша* (другое название: закон независимого движения ионов) для сильного электролита Nu^+Av^- имеет вид:

$$\lambda_{\infty} = \nu_+ \lambda_{\infty}^+ + \nu_- \lambda_{\infty}^- \quad (14.7)$$

где λ_{∞} — предельная молярная проводимость электролита; λ_{∞}^+ — предельная молярная проводимость катиона; λ_{∞}^- — предельная молярная проводимость аниона.

В табл. 14.2

представлены значения предельных молярных проводимостей некоторых ионов в водных растворах при 298 К.

Таблица 14.2. Значения предельных молярных проводимостей некоторых ионов в водных растворах при 298 К

Катион	$\lambda_{\infty}^+ 10^4, \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^2\text{ моль}^{-1}$	Анион	$\lambda_{\infty}^- 10^4, \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^2\text{ моль}^{-1}$
H^+	349.8	OH^-	199.2
K^+	73.5	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	79.8
Ag^+	69.1	Cl^-	76.3
Na^+	50.3	CH_3COO^-	40.9

Пользуясь

предельными молярными проводимостями ионов, можно вычислить молярную проводимость любого электролита при бесконечном разбавлении.

Пример.

Вычислите молярную проводимость HCl при бесконечном разбавлении.

Решение Согласно (14.7)

$$\lambda_{\infty} = \nu_+ \lambda_{\infty}^+ + \nu_- \lambda_{\infty}^- = 1 \cdot 349.8 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 76.3 \cdot 10^{-4} = 426.1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^2\text{ моль}^{-1} \quad \text{Чтобы}$$

объяснить поведение молярной проводимости при разбавлении раствора, перепишем уравнение (14.4) с учетом закона Кольрауша:

$$\kappa = F \sum_i |z_i| \cdot c_i \cdot u_i = F \cdot \alpha \cdot c \sum \nu_i |z_i| u_i \quad (14.8)$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты в молекуле электролита; α — степень диссоциации; z_i, u_i — формальный заряд и подвижность i -го иона,

и

сопоставим его с (14.5). Сопоставление показывает, что молярная проводимость, численно равна произведению заряда носителя, его

электрической подвижности и степени диссоциации электролита, которая для сильных электролитов равна единице. Следовательно, характер поведения молярной проводимости сильных электролитов при их разбавлении обусловлен характером поведения электрической подвижности носителей тока. Последняя, несомненно, зависит от их взаимодействия в растворе, изменяющегося при разбавлении. П. Дебай и Л. Онзагер свели все возможные виды взаимодействия заряженных частиц в сильном электролите к двум: релаксационному и электрофоретическому эффектам торможения. Первый объясняется тем, что перемещение иона в электрическом поле сопровождается разрушением ионной атмосферы в одном положении иона и образованием ее в другом. Этот процесс происходит не мгновенно, а в течение некоторого времени, называемого временем релаксации. В связи с этим ионная атмосфера теряет центральную симметрию и позади движущегося иона возникает избыток заряда противоположного знака, действующие при этом силы электростатического притяжения тормозят движение иона.

Электрофоретический эффект торможения возникает за счет того, что сольватированная ионная атмосфера, обладая зарядом, противоположным по знаку заряду центрального иона, движется в противоположном направлении. Таким образом, сольватированный центральный ион под действием электрического поля перемещается не в неподвижной среде, а в среде, перемещающейся ему навстречу, что приводит к снижению его скорости движения.

Силы релаксационного и электрофоретического торможения зависят от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Зависимость молярной электрической проводимости от концентрации 1 , 1 -валентного электролита выражается уравнением (14.6), в котором постоянные A и B характеризуют электрофоретический и релаксационный эффекты соответственно. Они зависят от диэлектрической проницаемости ϵ , вязкости растворителя η и температуры:

$$A = \frac{82.4}{\left[(\epsilon \cdot T)^{1/2} \right] \cdot \eta} \quad (14.9)$$

$$B = \frac{8.2 \cdot 10^5}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}} \quad (14.10)$$

Для

слабого электролита зависимость молярной электропроводности от степени разбавления гораздо сильнее, что связано с влиянием разбавления на степень

диссоциации. Слабый электролит типа уксусной кислоты сильнее диссоциирует при большом разбавлении, и число ионов существенно увеличивается. Для вещества, подобного уксусной кислоте, невозможно определить предельную мольную электропроводность путем экстраполяции к бесконечному разбавлению. Ее определяют косвенно, используя измерения степени диссоциации.

§14.2. Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов

Концентрационная зависимость удельной электрической проводимости является чувствительным индикатором вида электролита. На рис.14.2 представлена концентрационная зависимость водного раствора хлористого калия, а на рис.14.3. - та же зависимость водного раствора уксусной кислоты. Даже беглого взгляда достаточно, чтобы увидеть

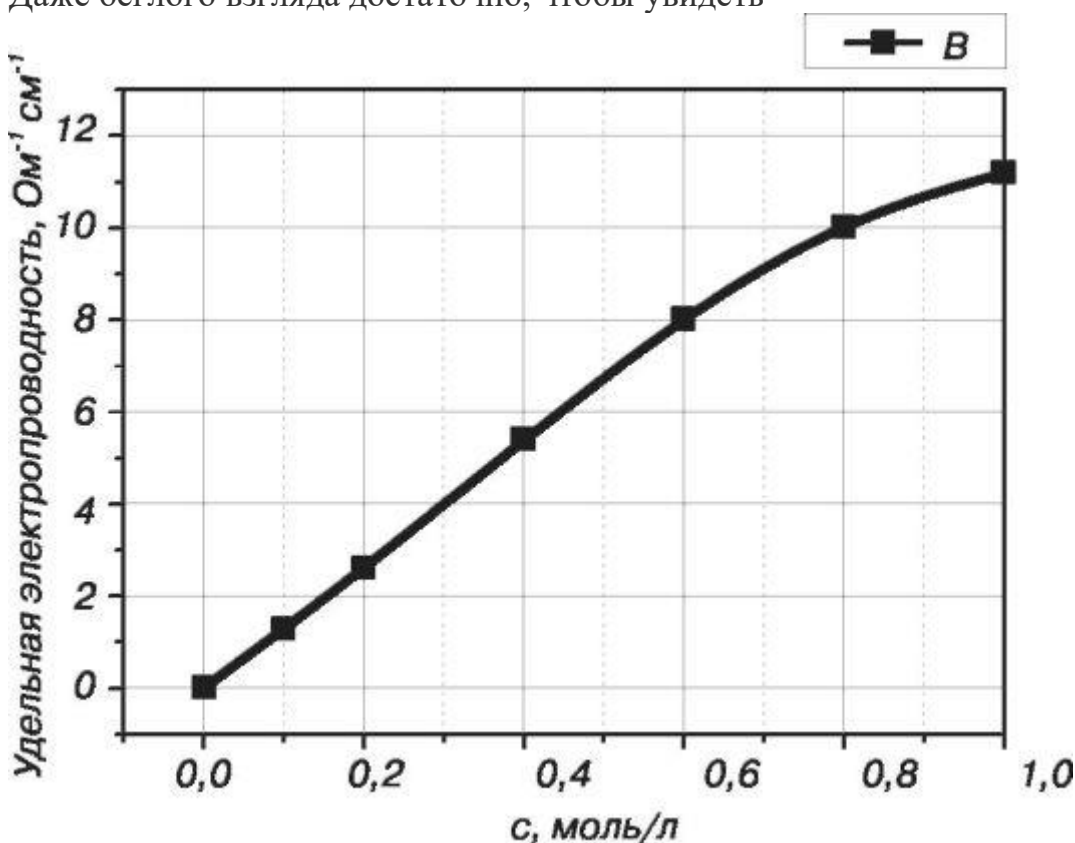


Рис.

14.2. Зависимость удельной проводимости водного раствора KCl от концентрации

их принципиальное различие. Если первая практически линейна во всем диапазоне концентраций, то вторая характеризуется существенной нелинейностью.

Объяснение различия заключается в разных концентрациях заряженных частиц. Согласно (14.8) для сильного электролита удельная проводимость должна линейно зависеть от концентрации до тех пор, пока взаимодействие ионов не скажется на величине электрической подвижности. Благодаря большому числу ионов и близкому расположению их друг относительно друга становится возможным образова-

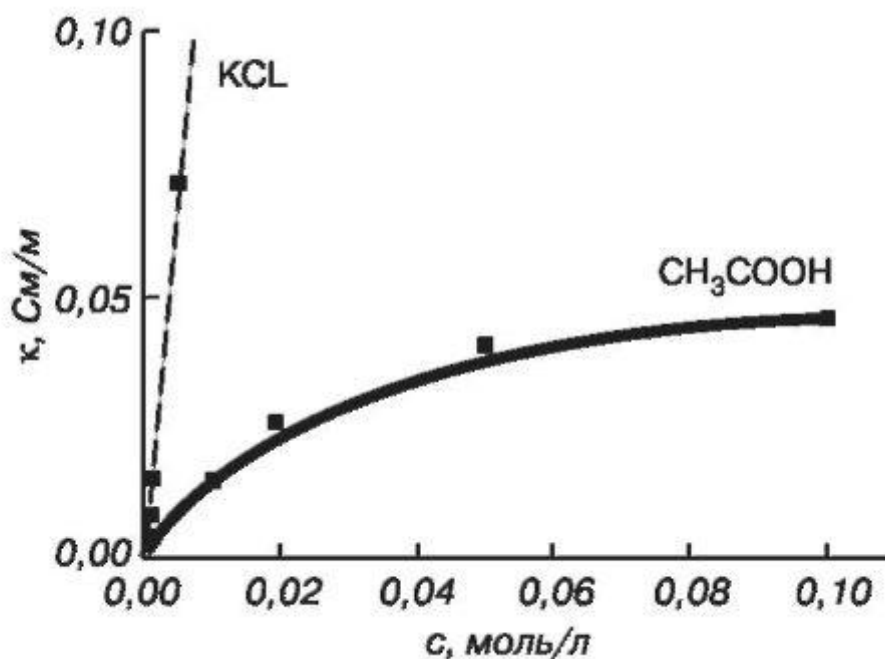


Рис.

14.3. Зависимость удельной проводимости водного раствора уксусной кислоты от концентрации

ние ассоциатов. Подвижность ионов уменьшается, и линейный характер зависимости нарушается.

В растворах слабых электролитов в связи с малой концентрацией ионов силы электростатического взаимодействия незначительны. Скорость движения ионов практически не зависит от концентрации. Поэтому, согласно (14.8) электрическая проводимость определяется фактически произведением концентрации электролита и степени его диссоциации. В области разбавленных растворов, когда α близка к единице, рост удельной электрической проводимости обуславливается увеличением концентрации электролита. В концентрированных растворах степень диссоциации уменьшается. Влияние степени диссоциации начинает преобладать над влиянием увеличивающейся концентрации электролита, и рост удельной электрической проводимости замедляется.

Влияние температуры на электрическую проводимость связано, прежде всего, с изменением вязкости растворителя при изменении температуры. С повышением температуры вязкость растворителя уменьшается, а скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость возрастают. Изменение удельной электрической проводимости с температурой можно вычислить по формуле:

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + a(T_2 - T_1)] \quad (14.11)$$

где a — температурный коэффициент электрической проводимости. Для сильных кислот он равен 0.016; для сильных оснований 0.019; для солей 0.022. Повышение температуры на 1° вызывает увеличение проводимости на 2-2.5%.

§14.3. Числа переноса

Каждый i -й вид ионов в растворе электролита переносит определенное количество электричества q_i . Для оценки доли участия данного вида ионов в переносе электричества Гитторфом было введено понятие о числах переноса.

Числом переноса t_i ионов i -го вида называется отношение количества электричества q_i , перенесенного данным видом ионов, к общему количеству электричества q , перенесенному всеми видами ионов, находящимися в растворе:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \quad (14.12)$$

В

соответствии с этим определением сумма чисел переноса ионов всех видов в растворе составляет единицу. Количество электричества, перенесенное данным видом ионов, зависит от заряда и концентрации ионов, от скорости их движения в электрическом поле и от времени, в течение которого осуществлялся перенос заряда. Поскольку определение (14.12) предполагает время переноса заряда для всех ионов одним и тем же, удобнее (14.12) переписать в виде:

$$t_i = \frac{i_i}{i} \quad (14.13)$$

Легко показать, что для числа переноса катиона t_K 1, 1-валентного электролита из (14.12) следует уравнение:

$$t_K = \frac{q_K}{q} = \frac{F \cdot c_K \cdot u_K}{F c_K u_K + F c_A u_A} = \frac{u_K}{u_K + u_A} \quad (14.14)$$

а для числа переноса аниона t_A уравнение:

$$t_A = \frac{u_A}{u_K + u_A} \quad (14.15)$$

В общем случае число переноса ионов i -го вида соответствует отношению подвижности этих ионов к сумме подвижностей всех видов ионов, имеющих в растворе:

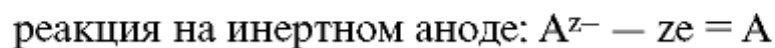
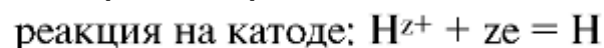
$$t_i = \frac{u_i}{\sum_i u_i} \quad (14.16)$$

Из

уравнений видно, что число переноса зависит не только от природы данного иона, но и от природы противоионов.

При протекании электрического тока через электрохимическую систему наблюдается изменение содержания электролита в растворе около электродов. Это вызвано, с одной стороны, движением ионов в электрическом поле, а с другой - участием ионов в электродных процессах. Изменение содержания электролита определяется на основании составления электродных балансов. Допустим, что электричество в ко-

личестве q_F фарадеев, проходит через раствор электролита HA , диссоциировавшего на ионы H^{z+} и A^{z-} , которые транспортируют электричество и участвуют в электродных процессах:



Около

каждого электрода можно выделить некоторый объем раствора (катодное и анодное пространство), в котором при пропускании тока наступает изменение содержания электролита HA , и составить для этого пространства уравнение баланса. Для примера рассмотрим катодное пространство.

Изменение содержания в катодном пространстве:

а) количество катионов H^{z+} (в г-экв)

— разрядилось на электроде q_F ,

— пришло из анодного пространства $t_K q_F$

— убыло $q_F - t_K q_F = (1 - t_K) q_F = t_A q_F$

б) количество анионов A^{z-} (в г-экв)

— ушло к аноду $t_A q_F$

Убыль катионов и анионов у катода одинакова и соответствует убыли электролита:

$$\Delta_K = t_A q_F \quad (14.17)$$

Аналогичный баланс можно составить для анода:

$$\Delta_A = t_K q_F \quad (14.18)$$

Уравнения

(14.17) и (14.18) лежат в основе расчетов при экспериментальном определении чисел переноса методом Гитторфа.

§14.4. Измерение электрической проводимости растворов электролитов

Электрическую проводимость растворов измеряют с помощью кондуктометра, который содержит кондуктометрическую ячейку и регистрирующий прибор.

Кондуктометрические ячейки могут быть самых раз-

нообразных конструкций, но принцип их устройства одинаков. На рис. 14.4. изображена одна из возможных конструкций. Ячейка представляет собой две пластины, известной площади, расположенные на строго определенном расстоянии. Для получения воспроизводимых результатов электроды платинируют. Между пластинами, играющими роль электродов, наливают раствор, так чтобы пластины оказались под слоем раствора в 3-4 см. Это необходимо потому, что в переносе тока участвуют не только ионы, находящиеся между электродами, но и ионы из близлежащих слоев. Путь движения ионов в приэлектродном пространстве показан на рисунке пунктирными линиями.

К электродам прикладывают точно известное напряжение U и измеряют ток, протекающий при этом через ячейку. Проводимость ячейки с раствором G рассчитывают из закона Ома:

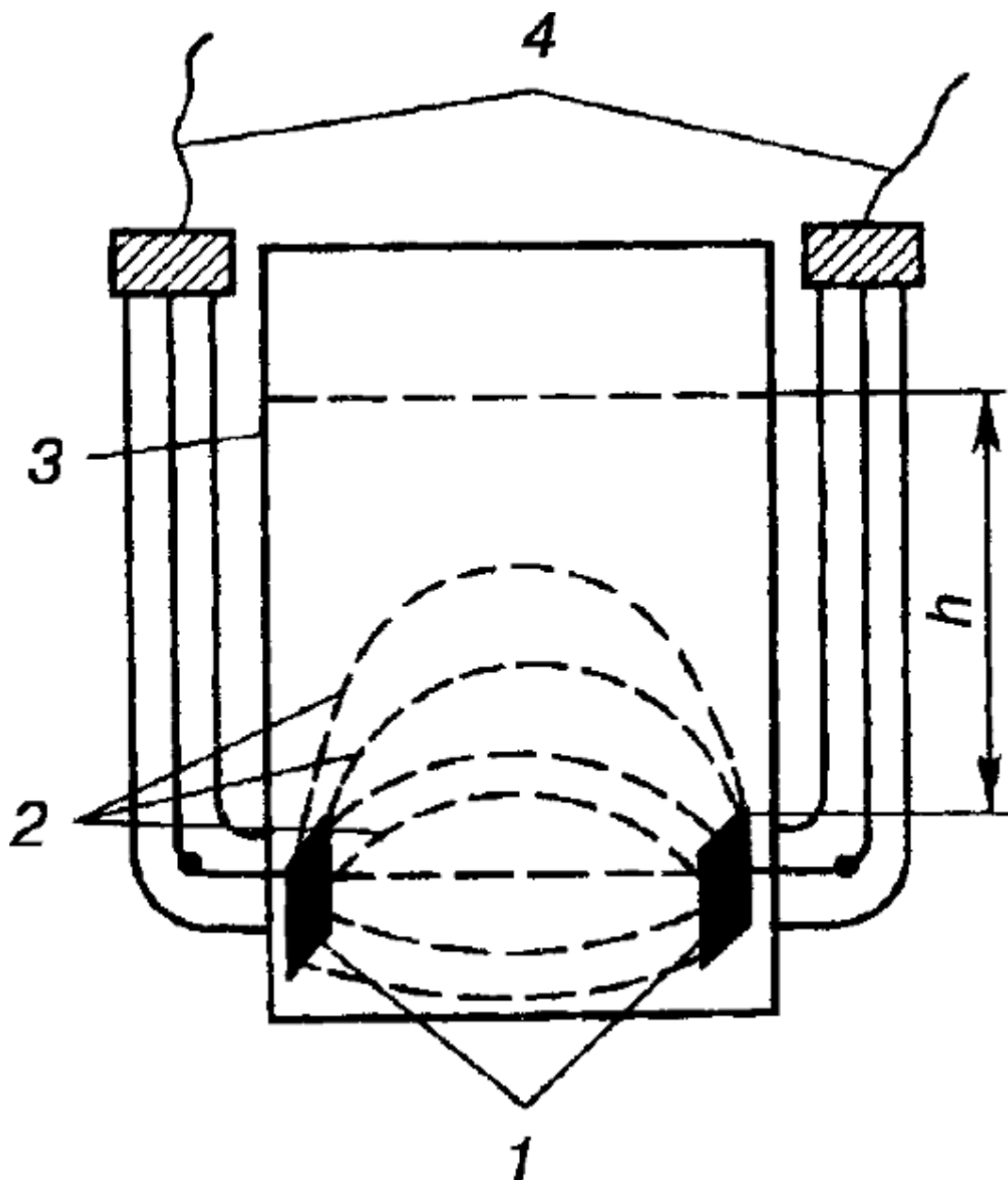


Рис.

14.4. Кондуктометрическая ячейка: 1 - платиновые электроды; 2 - силовые линии электрического поля в межэлектродном пространстве; 3 - корпус ячейки; 4 - выводы для подключения к кондуктометру; h - уровень раствора

$$G = \frac{1}{R} = \frac{i}{U} \quad (14.19)$$

Измеренная проводимость G связана с удельной проводимостью уравнением:

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l} \quad (14.20)$$

где S и l — площадь электродов и расстояние между электродами соответственно.

Из (14.20)

окончательно получаем:

$$\kappa = G \cdot \frac{1}{S/l} = G \cdot K_x \quad (14.21)$$

где $K_x = l/S$ — постоянная кондуктометрической ячейки.

При тщательных измерениях необходимо учитывать вклад в проводимость от растворителя, поэтому перед исследованием растворов электролитов измеряют удельную проводимость чистого растворителя, которую в последствии вычитают из результатов измерений удельной проводимости исследуемых растворов.

В качестве измерительного напряжения применяют источник переменного тока, частотой 1000 Гц. Переменный ток потребовался для того, чтобы избежать электролиза на электродах кондуктометрической ячейки.

§14.5. Кондуктометрия

Метод анализа электролитов, основанный на измерениях электрической удельной проводимости, называют *кондуктометрией*. Различают прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование. Прямая кондуктометрия мало применяется для количественного анализа растворов. Причина этого в том, что электропроводность является величиной аддитивной и определяется присутствием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения используют для контроля качества воды, в качестве детекторов в хроматографии и для определения физико-химических характеристик электролитов и их растворов. Рассмотрим некоторые примеры ее применения.

Определение степени диссоциации

Из определения степени диссоциации, молярной проводимости и предельной молярной проводимости следует, что

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (14.22)$$

Уравнение

(14.22) позволяет, на основании измерений проводимости растворов известной концентрации, рассчитать α , воспользовавшись табличными данными о λ , λ находят из экспериментальных данных.

Величину λ_{∞} для сильных электролитов можно определить экспериментально. Для этого используют уравнение (14.6), которое представляет собой уравнение прямой линии в координатах λ - $c^{1/2}$. Очевидно, что отрезок на оси ординат,

отсекаемый этой экспериментальной зависимостью, и будет равен значению предельной молярной проводимости.

Определение константы диссоциации слабого электролита

Из закона разведения Оствальда (10.7) известно:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (14.23)$$

Уравнение

(14.23) при экспериментально определенной степени диссоциации α , рассчитать концентрационную константу диссоциации слабого электролита K_c

Определение предельной молярной проводимости слабого электролита

Уравнением (14.23) можно воспользоваться для того, чтобы экспериментально определить предельную молярную проводимость λ_∞ слабого электролита. Для этого достаточно в нем степень диссоциации и концентрацию выразить через молярную проводимость:

$$K_c = \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 \left(\frac{\kappa}{\lambda}\right)}{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)} \quad (14.24)$$

После элементарных преобразований получим уравнение:

$$\kappa = K_c \lambda_\infty^2 (1/\lambda) - K_c \lambda_\infty \quad (14.25)$$

которое в координатах $(\kappa) - (1/\lambda)$ представляет собой уравнение прямой линии (рис. 14.5).

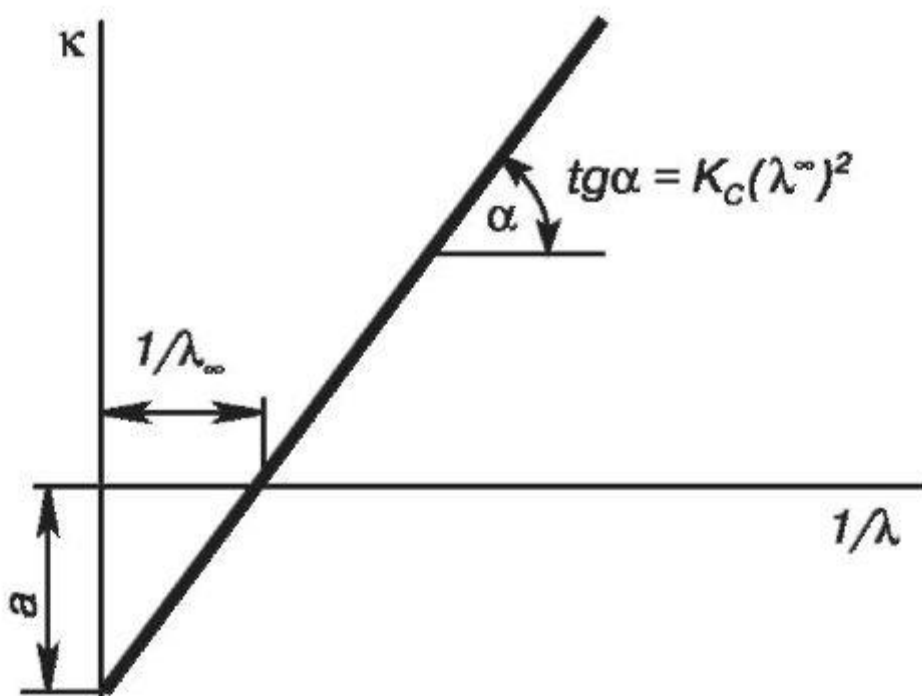


Рис.

14.5. Зависимость удельной проводимости от обратной молярной проводимости слабого электролита

Из экспериментально построенной зависимости $\kappa = f(1/\lambda)$ находят тангенс угла наклона и отрезок, отсекаемой прямой на оси ординат, а затем решают систему и определяют Kc и λ_∞ .

Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимых соединений

Для примера рассмотрим определение произведения растворимости L для AgCl :

$$a = a_{\text{Ag}} = a_{\text{Cl}}; L = a_{\text{Ag}}a_{\text{Cl}} = a^2 \quad (14.26)$$

так как коэффициент активности в разбавленных растворах $\gamma \rightarrow 1$, то

$$L = a^2 \approx c^2 \quad (14.27)$$

В

растворах труднорастворимых солей $\lambda \sim \lambda_\infty$ (раствор очень малой концентрации), поэтому

$$\lambda_\infty = \frac{\kappa}{c} \quad (14.28)$$

что

позволяет, пользуясь табличными данными о λ_∞ и экспериментальными

результатами α , найти растворимость соли c , а затем из (14.27) произведение растворимости L .

Определение pH раствора

pH раствора рассчитывается из очевидной формулы:

$$pH = -\lg a_H \approx -\lg c_H; \dots \quad c_H = \alpha \cdot c = \frac{\lambda_{KAT}}{\lambda_{\infty}} \cdot c \quad (14.29)$$

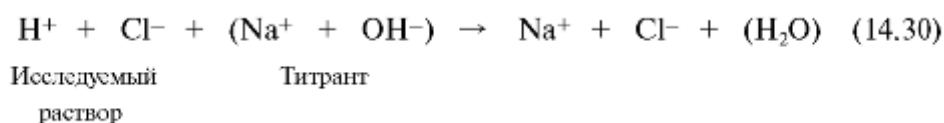
§14.6.

Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическим титрованием называют титрометрический метод анализа, контроль за которым осуществляют на основании измерений проводимости титруемого раствора. Для кондуктометрического титрования пригодны кислотно-основные или осадительные реакции,

сопровождающиеся заметным изменением электропроводности вследствие образования малодиссоциирующих или малорастворимых соединений.

Для примера рассмотрим кондуктометрическое титрование сильной кислоты HCl сильным основанием NaOH, с реакцией титрования в ионном виде:



По мере добавления титранта в исследуемый раствор удельная электропроводность снижается (рис. 14.6), так как ионы водорода будут замещаться гораздо менее подвижными ионами натрия. После того как вся кислота будет оттитрована, удельная электропроводность начнет повышаться за счет избытка гидроксид-ионов. Восходящая ветвь на кривой титрования обусловлена суммарной электропроводностью ионов натрия и гидроксид-ионов. Точка пересечения соответствует точке эквивалентности V_e .

Несимметричность ветвей обусловлена различием в подвижностях ионов H^+ и OH^- . К достоинствам метода кондуктометрического титрования относится возможность высокоточных измерений даже в очень разбавленных растворах. В термостатированной ячейке погрешность для 1×10^{-4} М растворов не превышает 2%. В отличие от титрования с визуальными индикаторами кондуктометрическое титрование пригодно

для анализа окрашенных или мутных растворов. Графический способ нахождения точки эквивалентности позволяет избежать трудностей,

возникающих из-за замедления реакции вблизи точки эквивалентности и снижающих точность ее фиксирования. Иногда с помощью кондуктометрического титрования можно проводить последовательное определение компонентов смеси, что и рассмотрим

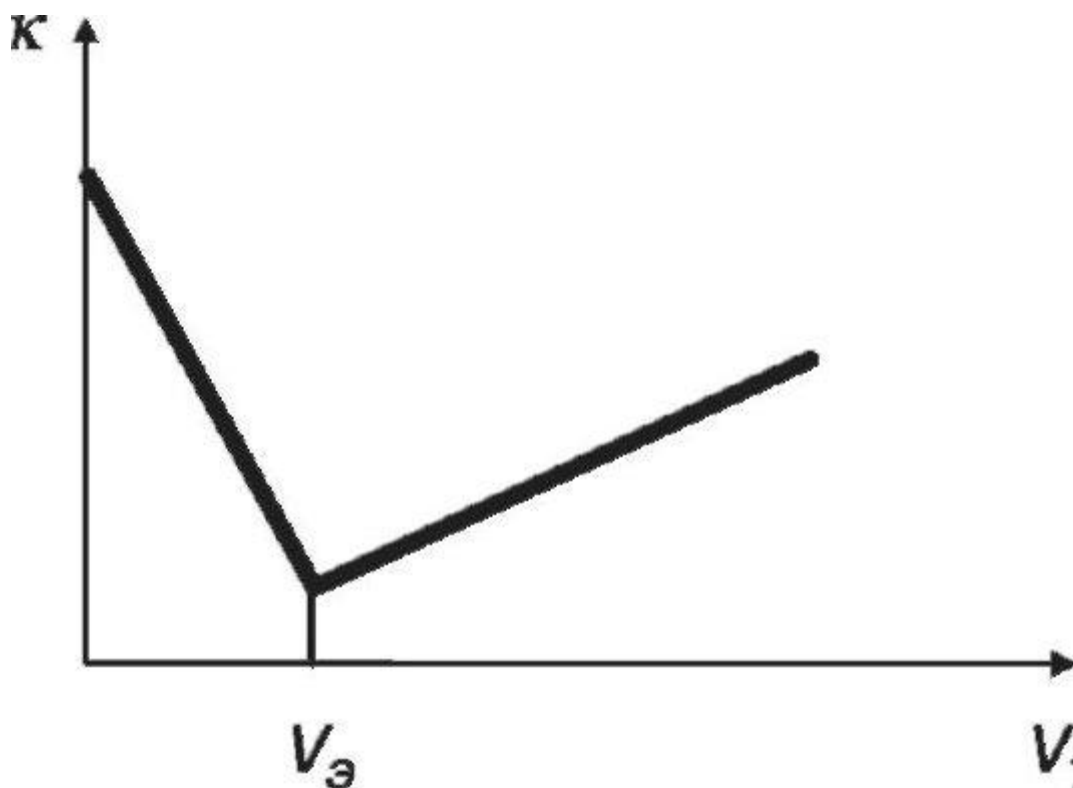
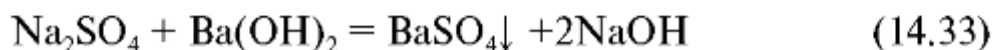
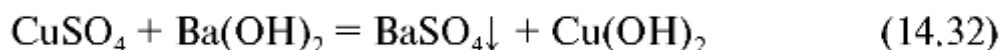
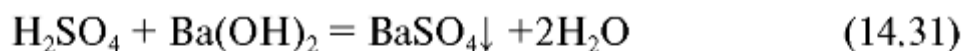


Рис.

14.6. Кривая титрования сильной кислоты щелочью

на примере титрования смеси медного катализатора ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$), широко применяемого при производстве гваякола - полупродукта получения фтивазиды. Кондуктограмма титрования, при использовании в качестве титранта $\text{Ba}(\text{OH})_2$, представлена на рис. 14.7. При титровании смеси имеют место реакции:



В каждой реакции образуется малорастворимый сульфат бария, не влияющий на титрование. Порядок протекания реакций определяется вторым продуктом. В первую очередь протекает та реакция, в итоге которой образуется менее диссоциирующее соединение. В реакции (14.31) это вода. Концентрация ионов определяется диссоциацией молекул воды, которую можно рассчитать из ионного произведения воды, т.е. 10^{-7} моль/л.

Концентрация ионов в растворе после протекания реакции (14.32) определяется растворимостью $\text{Cu}(\text{OH})_2$, произведение растворимости которой $L = 10^{-20}$. Если через x обозначить концентрацию ионов Cu^{2+} ,

то концентрация ионов OH^- будет $2x$. Это значит: $L = (x)(2x)^2 = 4x^3$. Откуда $x = 1,6 \times 10^{-7}$ моль/л.

В реакции (14.33) образуется полностью диссоциирующее соединение.

Следовательно, реакции пойдут именно в той последовательности, в какой они написаны.

В соответствии с этой очередностью запишем уравнения для проводимости исходного раствора, проводимости в трех точках эквивалентности и проводимости перетитрованного раствора.

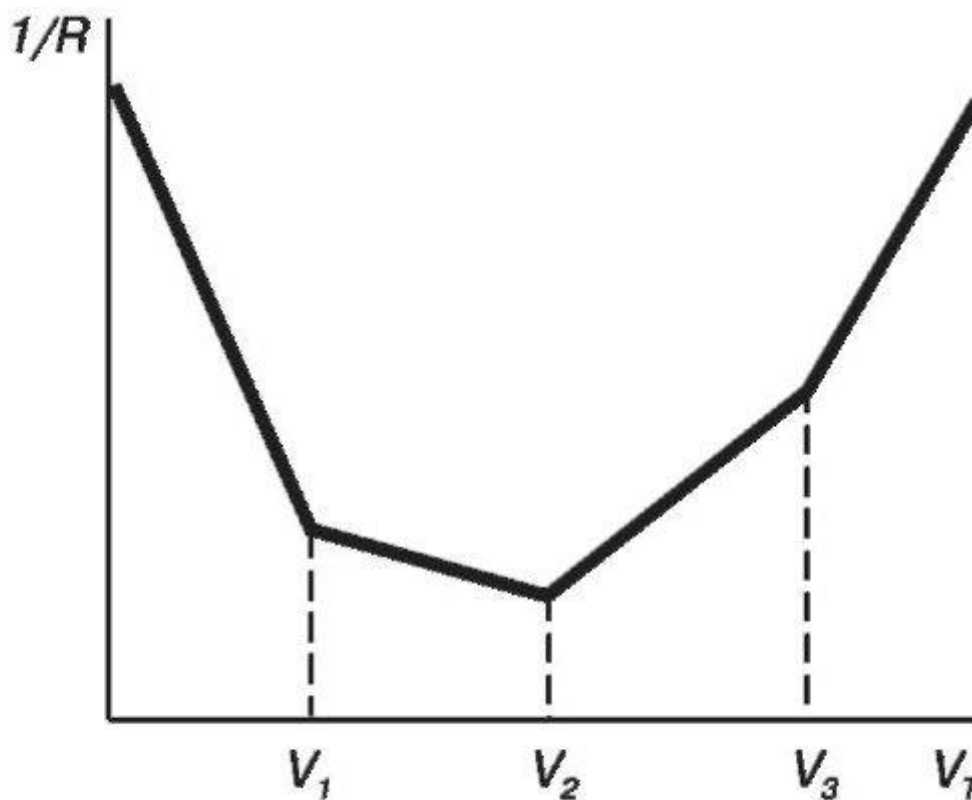


Рис.

14.7. Кривая кондуктометрического титрования смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$) при использовании в качестве титранта $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$$\kappa_n = c_{H_2SO_4} (2\lambda_{H^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}) + c_{CuSO_4} (\lambda_{Cu^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) + c_{Na_2SO_4} (2\lambda_{Na^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \quad (14.34)$$

$$\kappa_{TЭ1} = c_{CuSO_4} (\lambda_{Cu^{2+}} + \lambda_{SO_4^{2-}}) + c_{Na_2SO_4} (2\lambda_{Na^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \quad (14.35)$$

$$\kappa_{TЭ2} = c_{Na_2SO_4} (2\lambda_{Na^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}) \quad (14.36)$$

$$\kappa_{TЭ3} = c_{NaOH} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) \quad (14.37)$$

$$\kappa_n = c_{NaOH} (\lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}) + c_{Ba(OH)_2} (\lambda_{Ba^{2+}} + 2\lambda_{OH^-}) \quad (14.38)$$

Сравнение

проводимости в разных точках кривой титрования показывает, что проводимость до первой точки эквивалентности падает, так как нейтрализуются высокоподвижные ионы водорода; после первой точки эквивалентности проводимость продолжает уменьшаться, поскольку выпадают в осадок ионы меди. После второй точки эквивалентности проводимость начинает возрастать, так как менее подвижные ионы SO_4 заменяются на высокоподвижные ионы OH . После третьей точки эквивалентности проводимость продолжает возрастать за счет диссоциации молекул избытка титранта.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется подвижностью иона?
2. Дайте формулировки удельной и молярной электрической проводимости и приведите формулы для их расчета.
3. От каких факторов зависит удельная и молярная проводимость?
4. Как измеряется удельная проводимость растворов электролитов?
5. Что называется кондуктометрией?
6. Какие физико-химические параметры можно определить кондуктометрическим способом?

ГЛАВА 15. ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

§15.1. Основные понятия квантовой механики

В начале XX в. выяснилось, что классическая наука при применении ее к объяснению атомных явлений приводит к противоречиям с опытом. Оказалось, что движение частичек очень малой массы (например, электронов), происходящее в очень малых областях пространства, подчиняется особым закономерностям. Главные из особенностей сводятся к следующим:

1. Физические величины, характеризующие микросистемы, могут принимать в данных условиях не все возможные с точки зрения классической науки значения, а только определенный набор значений. Такой набор допустимых значений получил название спектра.
2. Системам присущ вероятностный характер реализации допустимых значений. «Система бродит по разрешенным значениям». Причем существует определенная вероятность проявления каждого из разрешенных состояний.

Объекты, для объяснения поведения которых необходимо учитывать указанные особенности, получили название квантово-механических систем.

Чтобы создать теорию квантово-механических систем, потребовался новый математический аппарат, который бы учитывал вероятностное поведение квантово-механических систем. Раз система ведет вероятностно с точки зрения классических представлений, т.е. ни одну из известных физических величин нельзя однозначно приписать квантово-механической системе, придумали новую, которая хоть и не имела физического смысла, но зато однозначно характеризовала эту систему. Такой величиной стала некоторая функция ψ , которая подобна функции, описывающей поведение волны. Поэтому эту функцию назвали волновой функцией, а про квантово-механические системы стали гово-

рить, что они обладают волновыми свойствами. Тем самым движение материальной частицы стали рассматривать как волновой процесс, для которого справедливо соотношение:

$$\lambda = h/mv \quad (15.1)$$

где λ — длина волны; m и v — масса и скорость движения микрочастицы; $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж с — постоянная Планка.

Длина волны обратно пропорциональна частоте колебаний ν :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (15.2)$$

где c — скорость распространения электромагнитной волны. В вакууме $c = 3 \times 10^8$ м/с.

Положение о квантованности состояний позволило утверждать, что энергия микрочастицы не может изменяться непрерывно; она может изменяться только скачками, кратными энергии кванта AE . При изменении энергии частица поглощает или испускает энергию в виде электромагнитного излучения, частота которого связана с энергией AE уравнением Эйнштейна:

$$\Delta E = h\nu \quad (15.3)$$

Задание волновой функции, согласно современным научным представлениям, является наиболее полным описанием квантово-механической системы.

Если известна волновая функция, то возможно, через соответствующие уравнения, определение всех физических величин, характеризующих систему и имеющих физический смысл. Для этого достаточно подействовать на волновую функцию соответствующим оператором. Например, спектр разрешенных для системы значений энергии E можно найти из уравнения:

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi \quad (15.4)$$

где \hat{H} — оператор энергии (Гамильтониан). Уравнение (15.4) часто называют уравнением стационарных состояний Шредингера.

Под оператором в широком смысле понимают совокупность действий, с помощью которых по заданной функции находится другая функция. В квантово-механической теории оказалось возможным каждой физической величине сопоставить оператор, так чтобы он, во-первых, правильно предсказывал ее спектр, а во-вторых, удовлетворял бы определенным действиям, выражающим законы. Простейшим оператором, можно назвать правила преобразования координат вектора при переходе из одной системы координат в другую. Например, из косоугольной - в прямоугольную. Теория операторов оказалась очень удобной. Если известен оператор, то получаешь возможность определить, как будет вести себя система при помещении ее в те

или иные условия, которые как раз и отражает оператор. Поэтому главная задача теоретика сегодня - найти для изучаемой им системы оператор.

Еще одним положением квантовой механики является соотношение неопределенностей, установленное В. Гейзенбергом:

$$\Delta x \Delta v_x \geq h/m \quad (15.5)$$

где Δx — неопределенность в положении частицы, т.е. в значении ее координаты x в данный момент времени; Δv_x — неопределенность значения скорости в направлении координаты x . Аналогичные соотношения записываются для координат y и z . Соотношение (15.5) указывает на то, что невозможно одновременно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$. То же самое относится ко времени и энергии:

$$\Delta E \Delta t \geq h \quad (15.6)$$

§15.2. Квантово-механическое объяснение строения атома

Молекулы, атомы и электроны в атоме являются квантово-механическими системами и наиболее полным их описанием является волновая функция.

Моделью атома, удовлетворяющей квантово-механическому описанию, является модель, согласно которой атом представляет собой положительно заряженное ядро, вокруг которого по замкнутым орбитам, в виде электронных облаков, двигаются электроны. Электроны характеризуются собственными волновыми функциями ψ_0 , квадрат модуля ко-

торых определяет вероятностное распределение каждого электрона в пространстве. Эти вероятностные облака электронов назвали орбиталями. Собственным волновым функциям электронов в атоме соответствуют собственные значения энергии, получаемые в результате решения уравнения Шредингера (15.4).

Электроны, находящиеся «в облаках» характеризуются четырьмя квантовыми числами: *главным* n , *орбитальным* l , *магнитным* m_l и *спиновым* m_s . Главное квантовое число определяет среднее расстояние электрона от ядра и его энергию. Оно может принимать значения 1, 2, 3 ... ∞ . При $n = 1$ энергия электрона минимальна; $n = \infty$ - отвечает электрону, бесконечно удаленному от ядра и не взаимодействующему с ним. Орбитальное квантовое число $l = 0, 1, 2, \dots (n-1)$, характеризует орбитальный момент, аналогом которого в классической механике является момент количества движения $M = r v m$, где r и v - соответственно, радиус движения и скорость движения частицы с массой m . От

значения орбитального квантового числа зависит форма электронной орбиты - орбитали. При $l = 0$ орбиталь имеет форму сферы; при $l = 1$ - форму гантели и т.д.

(рис. 15.1)

Для атомных орбиталей принята следующая символика: цифрой обозначается главное квантовое число, за ним латинской буквой записывается символ орбитально квантового числа:

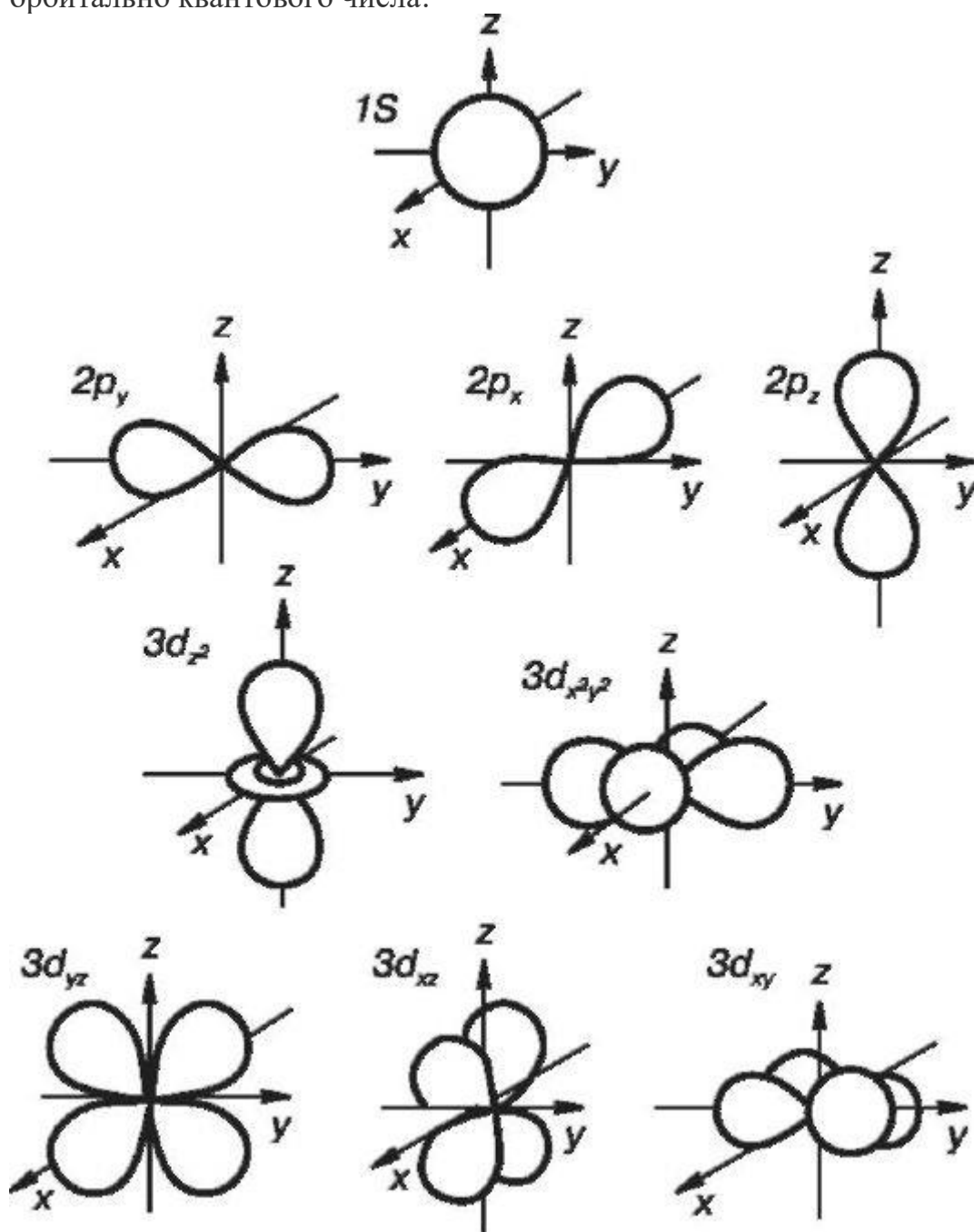


Рис.

15.1. Форма электронных орбиталей

l	0	1	2	3	4	5
Символ	s	p	d	f	g	h

Например, орбиталь с $n = 3$ и $l = 2$ обозначается символом $3d$, а с $n = 1$ и $l = 0$ обозначается символом $1s$.

Число электронов в атоме с данным значением n и l обозначается надстрочным индексом. Например, $3d^2$ показывает, что в атоме два электрона с $n = 3$ и $l = 2$.

Магнитное квантовое число $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ характеризует магнитный орбитальный момент электрона, который по классическим представлениям обусловлен круговым током, создаваемым движением электрона.

Число m_l определяет возможные ориентации орбитали в магнитном поле.

Спиновое квантовое число m_s может иметь только два значения - $\pm 1/2$. Оно учитывает наличие у электрона собственного момента импульса.

В многоэлектронных атомах электрон движется не только в поле ядра, но и в поле, создаваемом остальными электронами. Это серьезно усложняет решение уравнения (15.4). Энергия электронов в таких атомах становится зависимой не только от главного квантового числа, но и от орбитального. Поэтому энергия электронов на орбиталях возрастает с увеличением n и l в последовательности:

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \text{ и т.д.}$$

Электронны подчиняются статистике Ферми, согласно которой в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми (принцип Паули). Поэтому электроны в атоме распределяются по разрешенным состояниям, согласно правилам, сформулированным в квантовой механике. Главное квантовое число определяет квантовый уровень, который принято обозначать прописными буквами (табл. 15.1).

Таблица 15.1. Распределение электронов по квантовым уровням

Главное квантовое число n	Символ квантового уровня	Число подуровней в уровне и символ атомной орбитали	Число атомных орбиталей	Максимальное число электронов в уровне ($2n^2$)
1	K	1(1s)	1	2
2	L	2(2s, 2p)	4	8
3	M	3(3s, 3p, 3d)	9	18
4	N	4(4s, 4p, 4d, 4f)	16	32
5	O	5(5s, 5p, 5d, 5f, 5g)	25	50

В квантовом уровне не может быть электронов больше $2n^2$; в первом слое не

может быть более двух электронов, во втором - более 8, в третьем - более 18 и т.д.

Каждый квантовый уровень распадается на n подуровней nl . Подуровни - это состояния, на которых электроны при одном и том же главном квантовом числе, различаются орбитальным квантовым числом, например, ns , np , nd , nf и т.д.

Подуровни состоят из орбиталей. В соответствии с возможными значениями магнитного квантового числа m_l , число орбиталей в каждом nl подуровне равно $2l + 1$. Поскольку на орбитали размещается не более двух электронов с противоположными спинами m_s , предельное число электронов в nl подуровне $2(2l+1)$. На подуровне ns могут быть только два электрона с противоположными спинами, на подуровне np таких электронов шесть. Электроны в данном nl подуровне называют эквивалентными электронами. Они могут различаться только квантовыми числами m_l и m_s . На каждой орбитали могут находиться максимум два электрона с противоположными спинами. Наиболее устойчивым (основным) состоянием атома будет то, когда электроны на разных орбиталях имеют противоположные спины, а поэтому наиболее удалены друг от друга (правило Гунда).

§15.3. Атомные уровни энергии

Каждый электрон в атоме обладает орбитальным и спиновым моментом. Моменты взаимодействуют между собой, в результате чего орбитальные моменты всех электронов образуют суммарный орбитальный момент L , а спиновые моменты образуют суммарный спиновой момент атома S . Поэтому каждое стационарное состояние атома будет характеризоваться конкретным значением орбитального момента L и конкретным значением спинового момента S .

Уровень с данными значениями L и S расщепляются на ряд уровней, с различными значениями полного момента атома J . Полный момент атома является результатом взаимодействия полного орбитального момента и полного спина атома: $J = L + S$. При данном L и S он может иметь $2S + 1$ значений (если $L > S$) и $2L + 1$ (если $L < S$).

Об этом расщеплении энергетического уровня говорят как о *тонкой структуре* (или *мультиплетном расщеплении*) уровня.

Атомные уровни энергии (или, как говорят, *спектральные термы* атомов) принято обозначать символами, аналогичными тем, которые используются для обозначения состояний отдельных электронов с оп-

ределенными значениями момента. Состояния с различными значениями полного орбитального момента L обозначаются большими буквами латинского алфавита со следующим соответствием:

Таблица 15.2. Символы, используемые для обозначения полного орбитального момента L

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Символ	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N

Слева вверху от символа указывается число $\kappa = (2S + 1)$, называемое *мультиплетностью* терма. Справа внизу указывается значение полного момента J . Так, символы ${}^2P_{1/2}$, ${}^2P_{3/2}$ обозначают уровни с $L = 1$, $S = 1/2$, $J = 1/2, 3/2$.

Если $S = 0$, то $\kappa = 1$, спин-орбитального взаимодействия не будет и расщепления уровня энергии атома не произойдет. Состояние с $\kappa = 1$ называется синглетным состоянием.

Если $S = 1/2$, то $\kappa = 2$, каждый уровень расщепляется на два. Состояние с $\kappa = 2$ называют дуплетом.

Если $S = 1$, то $\kappa = 3$, каждый уровень расщепляется на три - триплеты.

Например, атом He имеет два электрона, которые могут быть как с параллельными спинами, так и с антипараллельными. В первом случае полный спин равен $S = 1/2 + 1/2 = 1$, $\kappa = 3$ и каждый уровень атома расщепляется на три. Такой He называется ортогелием.

Во втором случае полный спин равен $S = 1/2 - 1/2 = 0$, $\kappa = 1$ расщепления не будет. Такой He называется парагелием.

Обозначение ${}^{\kappa}L_J$ учитывает только ориентацию моментов, полная характеристика атома должна включать еще и распределение электронов по состояниям. Например, основное (с наименьшей энергией) состояние парагелия будет иметь обозначение $1s1s\ {}^1S_0$, а возбужденные $1s2s\ {}^1S_0$ и $1s3s\ {}^1S_0$ и т.д.

§15.4. Связь строения атома с периодической системой Д.И. Менделеева

Периодический закон, открытый Д.И. Менделеевым, показал, что свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов. В большинстве случаев возрастание заряда ядра (увеличение в нем протонов) сопровождается также и увеличением атомных масс.

Периодический характер функциональной зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов связан с периодическим изменением электронного строения атомов; связан с появлением через определенное число элементов аналогичной электронной структуры, но не тождественной. Так, электронной структурой атома лития является ${}_3\text{Li } 1s^2 2s^1$. Через восемь элементов мы встречаемся с аналогичной электронной структурой атома натрия - ${}_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Атом калия также имеет аналогичную электронную структуру ${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. Интервал между атомами натрия и калия тоже составляет 8 элементов.

Таким образом, электронную структуру всех рассмотренных элементов можно записать общей формулой $(n-1)s^2 p^6 ns^1$, которая не описывает электронное строение лишь атома лития, имеющего формулу $(n-1)s^2 ns^1$. Разница заключается в том, что в отличие от всех других рассмотренных элементов, на предыдущем электронном слое атома лития находятся два, а не восемь электронов, на внешнем же электронном уровне число и характер электронов одни и те же - один электрон на *s*-орбитали.

Таким образом, рассматривая электронное строение атомов, становится понятной причина аналогии в химических свойствах элементов, принадлежащих к одной и той же подгруппе периодической системы, и периодичность изменения свойств.

Периодичность электронного строения проявляется в том, что через определенное число элементов снова повторяются *s*-, *p*- и *d*-элементы с одинаковыми конфигурациями электронных подуровней. Периодичность электронных структур приводит к периодическому изменению ряда химических и физических свойств элементов, в частности атомных радиусов, потенциалов ионизации, сродства к электрону.

§15.5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону

Энергией ионизации называется работа, необходимая для удаления электрона из 1 моль одиночных атомов на бесконечно большое расстояние.

Одним из способов определения энергии ионизации является метод электронного удара. Он заключается в том, что атомы в газе облучаются электронами, получившими энергию под действием разности потенциалов. Минимальное значение разности потенциалов, которое обеспечивает энергию свободному электрону, достаточную для выбивания электрона из атома, называют потенциалом ионизации.

Таким образом, за энергию ионизации обычно принимают пропорциональное ей значение потенциала ионизации и выражают его в электрон-вольтах (эВ) или джоулях на 1 моль атомов ($1 \text{ эВ} = 96 \text{ кДж}$). Различают первые, вторые, третьи и т.д. ионизационные потенциалы, соответствующие удалению первого, второго, третьего и т.д. электронов атома. Потенциалы ионизации являются важной характеристикой атомов и могут быть непосредственно измерены. Величины потенциалов ионизации являются сложной функцией некоторых свойств атомов: заряда ядра, атомного радиуса, экранирования заряда внутренними электронами, глубины проникновения внешних электронов в расположенные ниже орбиты.

Сродством к электрону называется количество энергии, которое выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с образованием отрицательно заряженного иона.

Количественной зависимости между величинами первого потенциала ионизации и сродства к электрону не обнаружено.

§15.6. Химическая связь и ее параметры

Учение о химической связи составляет основу теоретической химии. Благодаря химической связи из атомов образуются более сложные частицы: молекулы, радикалы, кристаллы и др. Химическая связь возникает при взаимодействии атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

На рис. 15.2 показана энергетическая кривая, характеризующая взаимодействие атомов водорода. Сближение атомов сопровождается выделением энергии, которое будет тем больше, чем больше перекроются электронные облака.

Однако, начиная с расстояния r_0 , вместо притяжения атомов происходит их отталкивание. Расстояние между атомами r_0 , которому отвечает минимум на энергетической кривой, будет соответствовать длине химической связи, а энергия E_0 - энергии связи.

Энергия связи - это энергия, которая выделяется при образовании молекулы из одиночных атомов. Энергию связи обычно выражают в Дж/моль. Это одна из важнейших характеристик химической связи. Более устойчива та система, которая содержит меньше энергии.

Энергия связи для различных молекул колеблется в пределах 170 420 кДж/моль.

Теория химической связи призвана объяснить, какие силы действуют между атомами, как атомы объединяются в молекулы, что обеспечивает устойчивость молекул. Наиболее широкое признание получила теория валентных связей (ВС), созданная в основном трудами В. Гейтлера и Ф. Лондона. Она исходит из того, что причиной образования химической связи является обобщение электронов, чаще электронных пар. Если электроны в атоме рассматривать как электронные облака, то образование общих электронных пар можно представить как результат перекрытия электронных облаков, когда на линии, соединяющей ядра, имеется избыток электронной плотности, который обеспечивает стягивание ядер друг к другу (рис. 15.3). Образованная химическая связь двухцентровая, двухэлектронная, обозначается в структурных

формулах соединений черточкой и называется ковалентной.

Возможен донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи, когда взаимодействуют атомы, один из которых имеет пару электронов, а другой - свободную орбиталь. Атом, предоставляющий пару электронов, называют донором. Атом со свободной орбиталью, принимающий эту пару электронов, называют акцептором. Характерным свой-

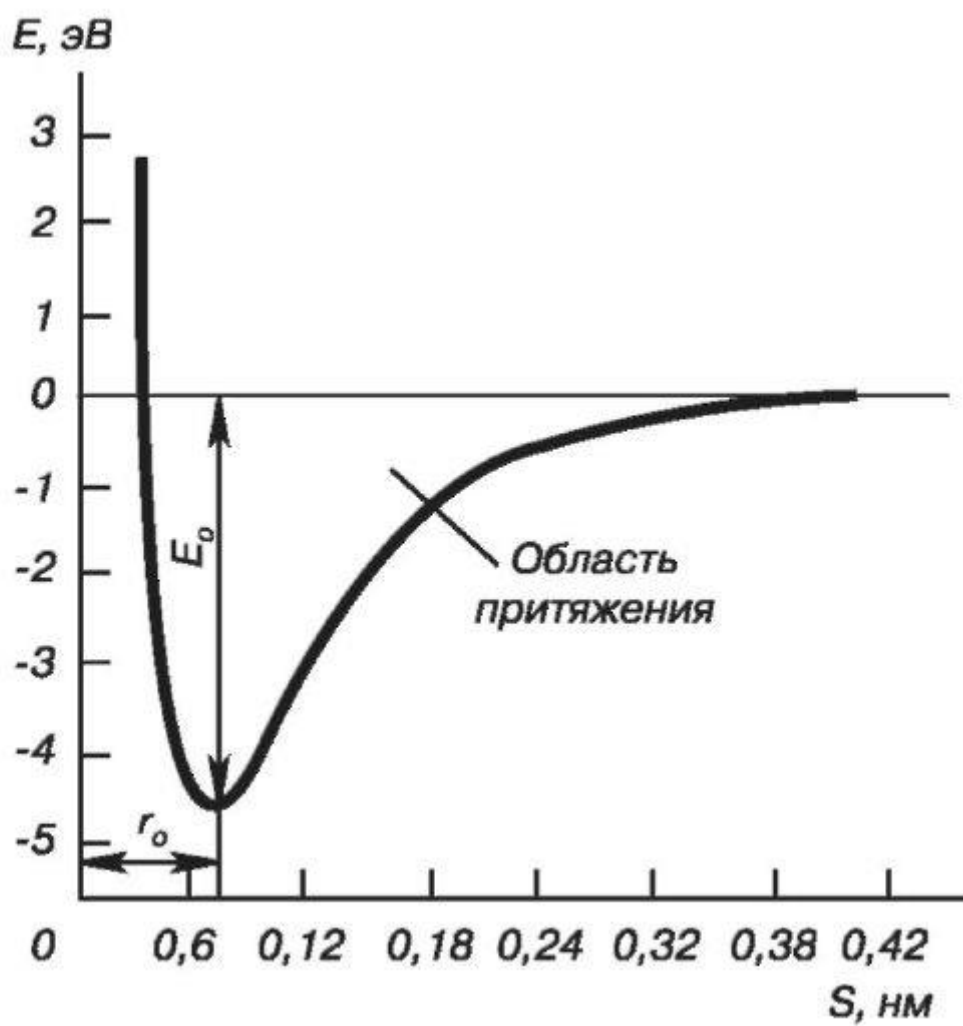


Рис.

15.2. Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния S между атомами

Повышенная электронная плотность

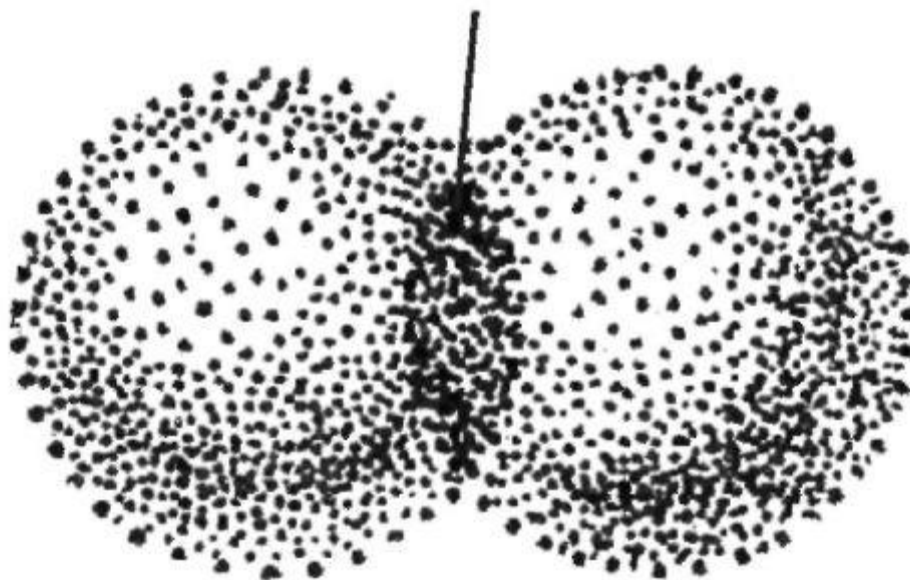


Рис.

15.3.Схема образования химической связи

ством ковалентной связи является ее *насыщаемость*, *направленность* и *поляризуемость*.

Насыщаемость связи обеспечивает постоянный состав молекул и определяет понятие «валентность». Если в атоме имеется n неспаренных электронов, то этот атом может образовать n химических связей с другими атомами, имеющими по одному неспаренному электрону. Образование связи обусловлено обобществлением пары электронов с противоположными спинами. Если бы с этой парой начал взаимодействовать третий электрон, то он не смог бы образовать связь, так как при обобществлении он бы имел параллельный спин с одним из электронов этой пары, а это запрещено принципом Паули. Поэтому валентность элемента равна числу неспаренных электронов в атоме или числу образующихся ковалентных связей.

Направленность связи выражается в том, что она имеет вполне определенную форму в зависимости от способа перекрывания и симметрии образующегося облака различают σ -, π -, и δ -связи (рис. 15. 4).

Связь, образованная электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей центры атомов, называют сигма-связью. Связь, образованную электронами, орбитали которых

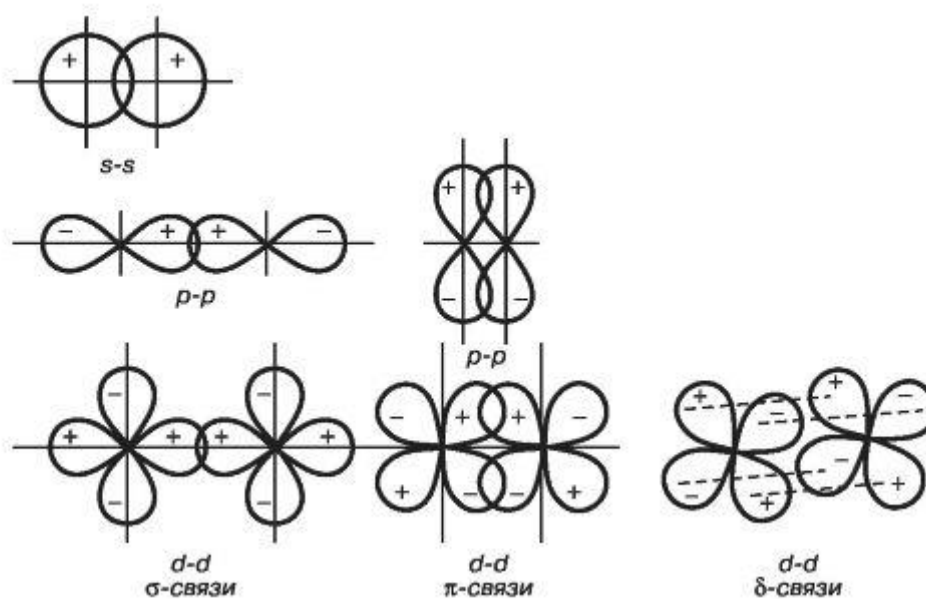


Рис.

15.4. Схема перекрытий орбиталей при образовании σ -, π -, и δ -связи

дают наибольшее перекрытие по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называют пи-связью. Дельта-связь образуется при перекрытии всех четырех лепестков d-электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Как видно из рис. 15.4, электроны s-орбиталей могут участвовать лишь в образовании σ -связей, p-электроны - в образовании σ -, π -связей, d-электроны - в образовании σ -, π - и δ -связей. Поскольку электронные облака (кроме s-облака) направлены в пространстве, химические связи, образованные с их участием, также пространственно направлены. Например, гантелевидные p-орбитали расположены в атоме перпендикулярно, поэтому угол между связями, образуемыми p-электронами, равен 90° . При комбинации орбиталей в атоме возникает гибридизация. Если в гибридизации участвует одна s- орбиталь и одна одна p-орбиталь, то возникают две sp-гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (рис. 15.5). Поэтому и связи, образуемые с участием электронов этих орбиталей, также располагаются под углом 180° . Гибридные орбитали - это смешанные орбитали, которые являются результатом смешения атомных орбиталей. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей взаимно изменяются и образуются облака одинаковой формы и энергии.

Молекулы с σ -связями являются молекулами с одинарной связью. Если на σ -связь накладывается π - и δ -связи, то связь становится кратной (двойной, тройной). Например, в молекуле N_2 одна из связей σ -типа, две другие π -типа.

Поляризуемость связи имеет важное значение для характеристики реакционной способности молекул. Мерой поляризуемости является способность связи

становиться полярной или более полярной под действием внешнего электрического поля.

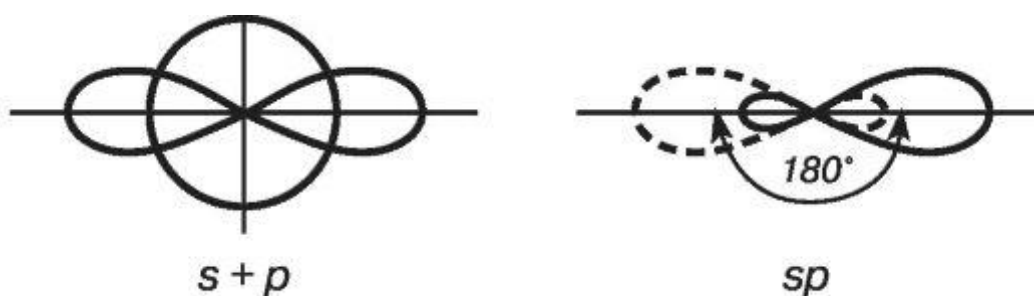


Рис.

15.5. Гибридизация орбиталей

В общем случае образовавшаяся электронная пара (двуэлектронное облако) смещается к тому или другому из соединившихся атомов. Способность атомов в молекуле смещать общую электронную пару характеризуется *электроотрицательностью*.

Существует несколько способов расчета электроотрицательностей атомов. В одном из них за электроотрицательность атома принята сумма его потенциала ионизации и сродства к электрону. Электроотрицательность лития была принята за единицу и по отношению к нему вычислена электроотрицательность других атомов.

В молекуле, образованной двумя атомами с различной электроотрицательностью, происходит смещение электронной пары к атому, имеющему большую электроотрицательность. Вследствие этого атом с большей электроотрицательностью приобретает отрицательный заряд, а с меньшей - положительный. В молекуле возникает положительный и отрицательный полюсы. Химическая связь, в которой электронная пара смещена к одному из атомов, называется полярной связью.

В молекулах, образованных одинаковыми атомами, электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам, и связь является неполярной.

При очень большом различии электроотрицательностей атомов, образующих молекулу, электронная пара почти целиком смещается к более электроотрицательному атому (например, у F в молекуле NaF). Здесь связывающая орбиталь мало отличается от атомной орбитали и оба электрона движутся в поле ядра фтора. Таким образом, весь избыточный заряд, практически равный единице, сосредоточен вокруг ядра фтора. В то же время в силу электронейтральности всей молекулы ядро натрия оказывается центром равного по величине положительного заряда. Осуществляется как бы перенос

электрона от атома натрия к атому фтора с образованием ионов Na^+ и F^- , удерживаемых в молекуле электростатическими силами притяжения. Такую связь называют *ионной*.

При образовании ионной связи нет автономных оболочек двух ионов в молекуле, как нет и полного переноса электрона от Na к F. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Каждый ион может притягивать к себе электроны противоположного знака в любом направлении. Поэтому в отличие от ковалентной связи ионная связь характеризуется ненаправленностью. Взаимодействие друг с дру-

гом двух ионов противоположного знака не может привести к полной взаимной компенсации силовых полей, поэтому ионная связь характеризуется также ненасыщенностью.

В металлах небольшое число электронов одновременно связывает большое число атомных ядер, а сами электроны могут перемещаться. Такая связь называется *металлической*. Металл можно рассматривать как плотноупакованную структуру из катионов, связанных друг с другом электронным газом.

§15.7. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь

Свойства вещества обуславливаются не только внутримолекулярными, но и межмолекулярными взаимодействиями. Межмолекулярные взаимодействия проявляются в процессах конденсации, растворения, сжатия реальных газов и т.д., называются силами Ван-дер-Ваальса. Они отличаются от химических сил взаимодействия тем, что имеют электрическую природу, проявляются на значительно больших расстояниях, характеризуются небольшими энергиями (10-20 Дж/моль), а также отсутствием насыщаемости и специфичности. Как показывают квантомеханические расчеты, энергия Ван-дер-Ваальса взаимодействия складывается из электростатической (ориентационное взаимодействие), индукционной и дисперсионной энергий.

Ориентационное взаимодействие

Ориентационное взаимодействие проявляется в том случае, когда молекулы полярны. При сближении полярных молекул ориентация происходит так, чтобы

энергия стала минимальной. При этом возможны две устойчивые ориентации полярных молекул:

$$U_{op} = -\mu^2/S^3 \quad (15.7)$$

2) диполи располагаются в «хвост»:

$$U_{op} = -2\mu^2/S^3 \quad (15.8)$$

Где u_{op} -

энергия ориентационного взаимодействия; S - расстояние между центрами диполей; $\mu = ql$ - электрический момент диполя; q - заряд диполя; l - расстояние между зарядами в диполе.

Формулы (15.7), (15.8) пригодны для расчета энергии в молекулярных кристаллах, где положение молекул фиксировано. В газах, жидкостях и растворах движение нарушает ориентацию молекул. Усредняя энергию взаимодействия по всем возможным ориентациям с учетом теплового движения, получают выражение:

$$U_{op} = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RTS^6} \quad (15.9)$$

где N_A — число Авогадро.

Индукционное взаимодействие (эффект Дебая)

Если молекулы вещества неполярны, то ориентационное взаимодействие отсутствует. Однако, находясь в поле соседних полярных молекул, они могут поляризоваться; в них возникнет индуцированный момент диполя. Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы и наведенного им диполя второй понижает потенциальную энергию системы из двух диполей на величину, называемую энергией индукционного взаимодействия U_{ind} :

$$U_{ind} = -\frac{2\alpha \cdot \mu^2}{S^6} \quad (15.10)$$

где α — поляризуемость молекулы.

Энергия

индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное взаимодействие не зависит от температуры, так как ориентация наведенного дипольного момента определяется направлением постоянного диполя. Энергия u_{ind} тем больше, чем выше поляризуемость неполярной молекулы и момент диполя полярной молекулы. Индукционное взаимодействие наблюдается при растворении полярных веществ в неполярных жидкостях.

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона)

Существуют молекулы, например благородных газов, у которых нет ни постоянного, ни наведенного дипольного момента. Однако эти газы при охлаждении под давлением сжижаются. Силы, действующие при этом между молекулами, называют *дисперсионными*. Природу этих сил можно объяснить только с позиций квантовой механики. В любых условиях происходит движение электронов в атомах. В процессе движения распределение зарядов становится несимметричным, в результате чего возникают мгновенные дипольные моменты. Они и являются причиной притяжения молекул. Дисперсионное взаимодействие получило свое название благодаря явлению, которое оно обуславливает - дисперсии света, т.е. различное преломление лучей света, имеющих различную длину волны. Дисперсионные силы действуют между частицами любого вещества. Энергия взаимодействия $U_{дисп}$ может быть оценена по уравнению:

$$U_{дисп} \approx - \frac{3\hbar \cdot \nu_0 \cdot \alpha^2}{4S^6} \quad (15.11) \quad \text{где } \nu_0 -$$

частота колебаний, отвечающая энергии при $T = 0$. Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность и аддитивность. Аддитивность проявляется в том, что общая энергия, например трех частиц 1, 2, 3 складывается из энергий парных взаимодействий: $U_{j_{23}} = U_{12} + U_{23} + U_{31}$. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие - единственный источник сил Ван-дер-Ваальса, вносящий вклад в энергию связи в молекулах и кристаллах.

Дисперсионные силы играют важную роль при взаимодействии макрочастиц в коллоидных растворах.

Водородная связь

В тех случаях, когда водород соединен с сильно электроотрицательным элементом, он может образовать водородную связь, которая является промежуточной между химической и межмолекулярной. Эта связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу, не имеющую электронов, не отталкиваемую электронами других частиц, т.е. испытывающую только притяжение. Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры, поэтому она характерна для соединений фтора и кислорода, в меньшей степени - для азота и еще в меньшей степени - для хлора и серы.

Соответственно меняется и энергия водородной связи. Благодаря водородным связям

молекулы объединяются в димеры, полимеры и ассоциаты. Ассоциация приводит к повышению температуры кипения и температуры плавления, изменению растворяющей способности и т.д. Водородная связь образуется очень часто, и объясняется это тем, что молекулы воды встречаются повсеместно. Каждая из них, имея в своем составе два атома водорода и две необобществленные электронные пары, может образовать четыре водородные связи.

§15.8. Электронные термы молекулы

В теории молекул основную роль играет тот факт, что массы атомных ядер очень велики по сравнению с массой электронов. Благодаря такой разнице в массах, скорости движения ядер в молекуле малы по сравнению со скоростями электронов. Это дает возможность рассматривать электронное движение при неподвижных ядрах, расположенных на заданных расстояниях друг от друга. Определяя уровни энергии U_n такой системы находят, электронные термы молекулы. В противоположность

атомам, где энергетические уровни представляли собой некоторые числа, здесь *электронные термы* являются не числами, а функциями от параметров - расстояний между ядрами в молекуле (рис. 15.6). В энергию U_n включается также и электростатическая энергия взаимодействия ядер друг с другом, так что u_n представляет собой по существу полную энергию молекулы при заданном расположении неподвижных ядер.

Наиболее простой тип молекулы - двухатомная молекула. Ее электронные термы являются функцией всего одного параметра - расстояния r между ядрами.

Принцип классификации атомных электронных термов

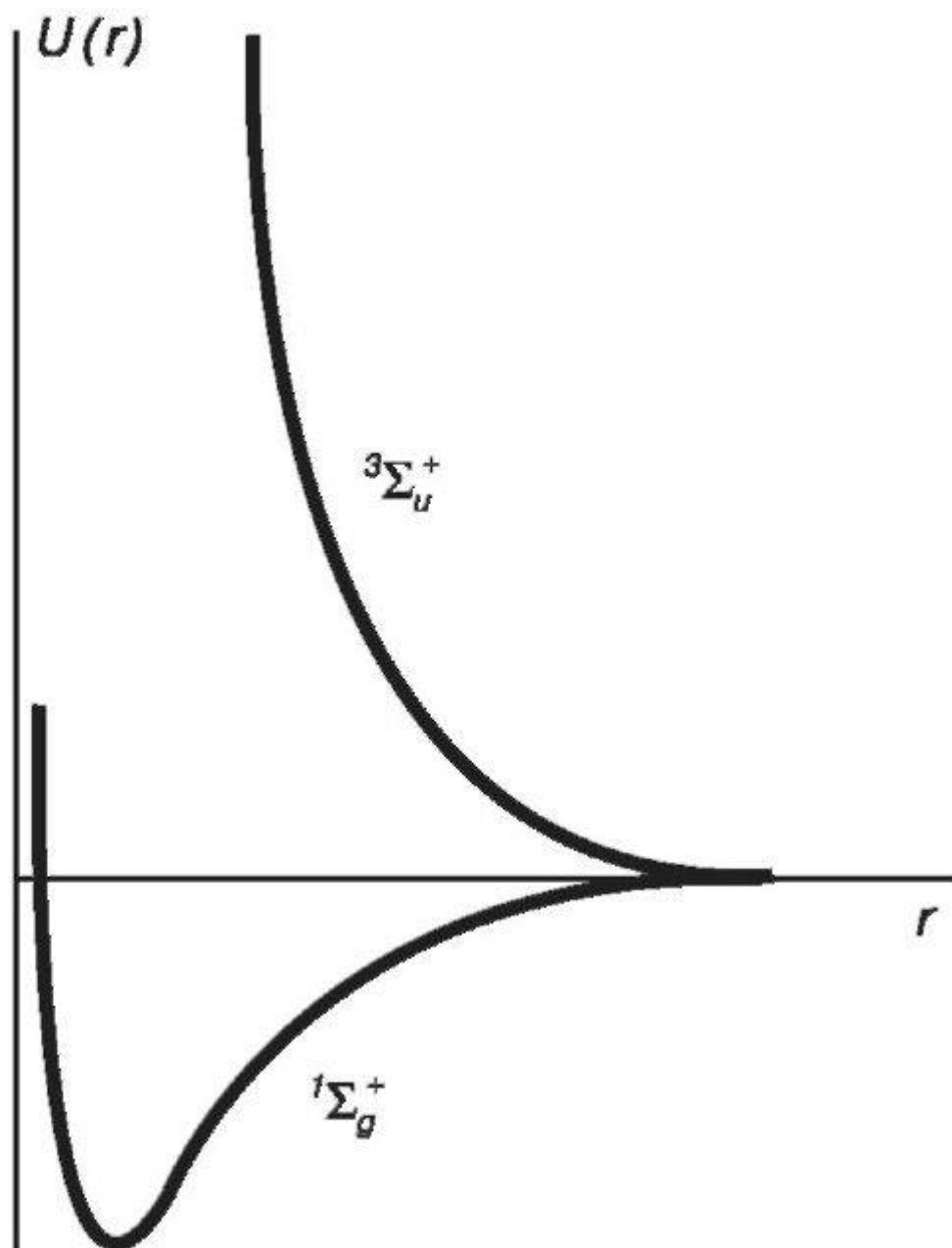


Рис.

15.6. Электронные термы молекулы

не может быть использован для классификации электронных термов молекул, хотя бы потому, что полный орбитальный момент электронов L в молекуле не является сохраняющейся величиной. Однако в двухатомной молекуле сохраняется проекция этого момента на ось, проходящую через оба ядра. Поэтому каждое стационарное состояние молекулы характеризуется конкретным значением проекции орбитального момента и конкретным значением спинового момента S .

Абсолютную величину проекции орбитального момента на ось молекулы принято обозначать буквой L ; она пробегает значения $0, 1, 2, \dots$. Термы с

различными значениями L обозначают большими греческими буквами, соответствующими латинским символам атомных термов с различными L . Так, при $L = 0, 1, 2$ говорят соответственно о П-, Δ-термах; большие L обычно не приходится рассматривать.

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином S всех электронов в молекуле. При отличном от нуля S имеет место вырождение (т.е. несколько состояний с одной энергией) по направлениям спина. Кратность вырождения $k = (2S + 1)$, как и в атомах, называется *мультиплетностью* терма и пишется вверху слева от символа терма. Например, ${}^3\Pi$ обозначает терм с $L = 1, S = 1$.

Наряду с этим в двухатомной молекуле все электронные термы с отличным от нуля значением L двукратно вырождены по направлениям проекции орбитального момента на ось молекулы. Каждому значению энергии соответствуют два состояния, отличающиеся направлением проекции. При $L = 0$ термы не вырождены. Однако здесь различают Σ -термы, волновая функция которых при отражении не изменяется и термы, волновая функция которых меняет знак. Первые обозначаются посредством S^+ , а вторые S^- .

В молекулах из двух одинаковых атомов термы с определенными значениями L классифицируют еще и по их четности: волновая функция *четных* (g) состояний не меняется при изменении знака координат электронов, *нечетных* (u) - меняет знак. Индексы u и g , указывающие четность, принято писать внизу при символике терма: Π_u, Π_g и т.д.

Простейший пример - соединение двух атомов водорода, находящихся в основном состоянии (2S), в молекулу H_2 . При их сближении может получиться система, находящаяся в молекулярном состоянии

или ${}^3\Sigma^+$ (рис. 15.6). Синглетный терм соответствует антипараллельным спинам, триплетный терм - параллельным спинам. Координатная

волновая функция у терма симметрична, а у терма ${}^3\Sigma^+$ антисимметрична. Основным термом молекулы H_2 может быть только хотя бы потому, что антисимметричная волновая функция имеет больше узлов (рис. 15.7), ей соответствует большая частота, а стало быть, и большая энергия.

Таким образом, в основном состоянии полный спин молекулы водорода равен нулю, $S = 0$. Оказывается, что этим свойством обладают молекулы практически всех химически устойчивых соединений элементов главных групп, а

способность атомов соединяться друг с другом связана с их спином.
Соединение происходит так, чтобы спины атомов взаимно компенсировались.

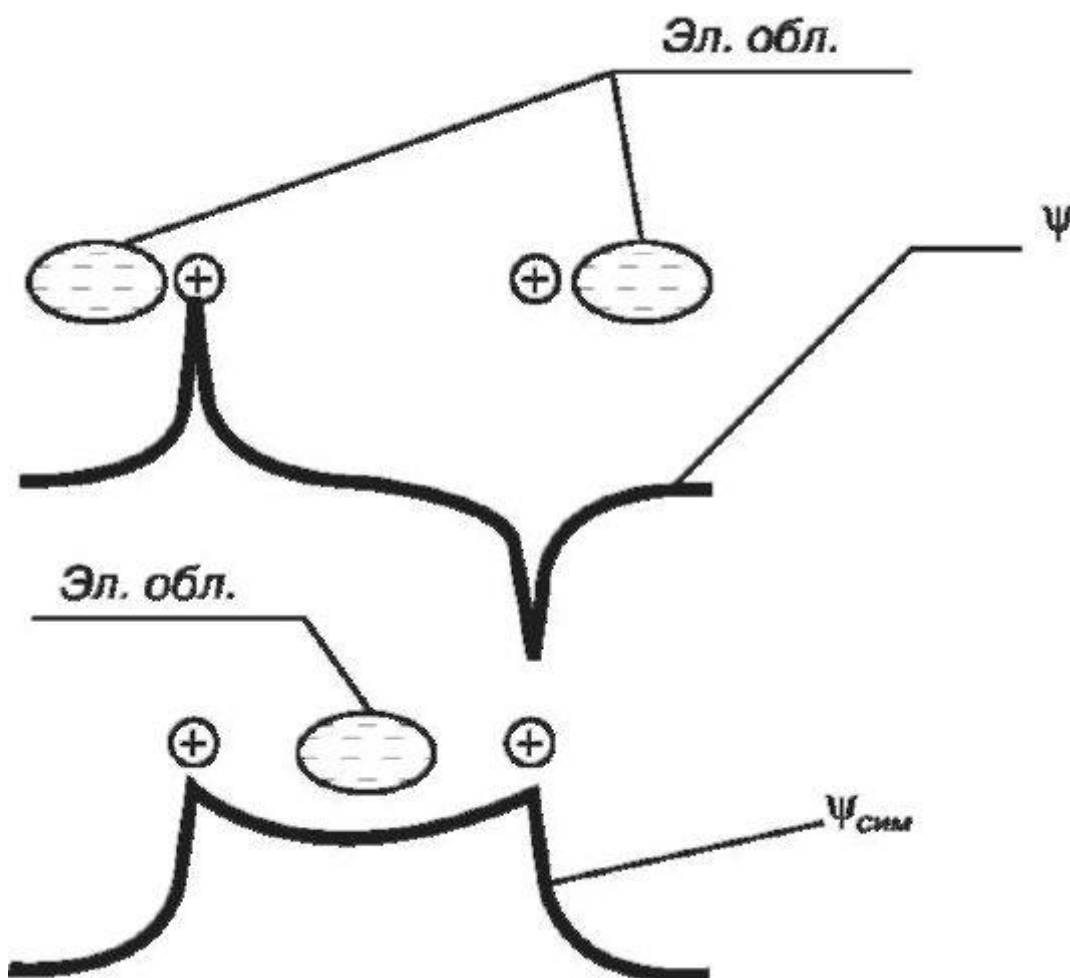


Рис.

15.7. Антисимметричная координатная волновая функция термина 3P_2 (а) и симметричная координатная волновая функция термина (б)

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте основные кванто-механические представления о строении атома и молекул.
2. Какие виды химической связи вы знаете?
3. Как классифицируются электронные термы атомов и молекул?
4. Что называется гибридизацией орбиталей?
5. Какие свойства частиц называются волновыми?
6. Назовите главные особенности поведения микрочастиц?

7. Какие виды межмолекулярных взаимодействий вам известны и в чем они заключаются?

ГЛАВА 16. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

§16.1. Электромагнитное излучение

Электромагнитное излучение, очень малой частью которого является видимый свет, можно представить себе как простую гармоническую волну, распространяющуюся в однородной среде по прямым линиям. Если при колебаниях натянутой струны происходят периодические боковые смещения ее элементов, а в звуковой волне чередуются сжатия и разрежения воздушной среды, то в электромагнитной волне периодические взаимосвязанные изменения испытывают величины электрического и магнитного полей. Именно эти периодически меняющиеся поля приводят к взаимодействию электромагнитного излучения с веществом.

Электромагнитное излучение характеризуется длиной волны λ , под которой понимается расстояние, пробегаемое волной за один полный период, и частотой ν , связанной с длиной волны соотношением:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (16.1)$$

где $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ — скорость распространения света в вакууме. В системе СИ единица частоты называется «герц» (сокращенно Гц) и выражается в обратных секундах (сокращенно с^{-1}).

Для измерения длин волн в спектроскопии используются различные единицы; это делается для того, чтобы в каждой спектральной области длины волн можно было бы записывать наиболее удобным способом. Например, в микроволновой области λ измеряется в сантиметрах или в миллиметрах; в инфракрасной обычно используются микрометры (мкм) или микроны $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$. В видимой и ультрафиолетовой областях длин волн λ часто выражается в ангстремах (А), $1 \text{ А} = 10^{-10} \text{ м}$, хо-

тя в системе СИ единицей для этой области является нанометр $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$.

Имеется еще и третий способ описания электромагнитного излучения - с помощью *волнового числа* V , часто используемого в практической спектроскопии. Формально оно представляет собой величину, обратную длине волны, выраженной в сантиметрах:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (16.2)$$

Физический смысл волнового числа V - число полных волн данной длины, укладываемых на одном сантиметре. Поскольку в определении волнового числа входит не метр, а сантиметр, оно не является единицей СИ; однако волновые числа столь удобны при описании инфракрасных спектров, что ими продолжают пользоваться.

То, что принятые обозначения для волнового числа (V) и частоты (ν) похожи между собой, не очень удобно, однако при проверке размерности формул возможная ошибка сразу будет обнаружена, поскольку волновые числа всегда измеряются в обратных сантиметрах (см^{-1}), а частота - в периодах за секунду (с^{-1} или Гц). Обе рассматриваемые величины фактически пропорциональны друг другу, $\nu = cV$ с коэффициентом пропорциональности равным скорости распространения излучения, выраженной в сантиметрах в секунду (т.е. $c = 3.0 \cdot 10^{10} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$).

Энергия фотона ΔE является еще одной характеристикой электромагнитного излучения. Она связана с частотой излучения уравнением:

$$\Delta E = h\nu \quad (16.3)$$

где $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж с (постоянная Планка), и характеризует излучение с точки зрения квантовых представлений, согласно которым электромагнитное излучение представляет собой поток частичек, называемых фотонами.

Спектроскописты, измеряя различные характеристики поглощенного и излученного света, часто не задумываясь, пользуются частотами, длинами волн и волновыми числами, как если бы это были энергетические единицы. При этом, говоря «энергия 10 см^{-1} », подразумевают энергию фотона, соответствующего излучению с волновым числом 10 см^{-1} . Для обозначения энергии в см^{-1} используют символ ϵ .

В табл. 16.1. приведены длины волн, частоты и энергии фотонов электромагнитного излучения, соответствующие различным спектральным

диапазонам. Границы спектральных диапазонов не являются строгими и у других авторов могут быть несколько иными.

Таблица 16.1. Шкала электромагнитных волн

Спектральная область	Радиоволны	Микроволновая область	Инфракрасное излучение	Ближнее инфракрасное излучение	Видимое излучение	Ультрафиолетовое излучение	Рентгеновское излучение	γ -излучение
λ , м	10^2-10^3	$10^{-4}-10^{-2}$	$10^{-6}-10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7} - 7.6 \cdot 10^{-7}$	$10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$	$10^{-11} - 10^{-8}$	$10^{-12} - 10^{-11}$
λ , мкм	10^4-10^9	10^2-10^4	1-100	0.76-1.0	0.4-0.76	$10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-2}$	$10^{-6} - 10^{-5}$
λ , нм	10^7-10^{12}	10^5-10^7	10^3-10^5	760-1000	400-760	10-400	$10^{-2}-10$	10^{-3}
$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	$10^{-5}-1$	1-100	10^2-10^4	$10^4 - 1.3 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4 - 10^6$	10^6-10^9	10^9-10^{10}
ν , с ⁻¹	$3 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14} - 3.9 \cdot 10^{14}$	$3.9 \cdot 10^{14} - 7.5 \cdot 10^{14}$	$7.5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{19} - 3 \cdot 10^{20}$
ΔE , эВ	$1.24 \cdot 10^{-9} - 1.24 \cdot 10^{-4}$	$1.24 \cdot 10^{-4} - 1.24 \cdot 10^{-1}$	$1.24 \cdot 10^{-1} - 1.24 \cdot 10^1$	1.24-2.58	2.58-3.11	3.11- $1.24 \cdot 10^2$	$1.24 \cdot 10^2 - 1.24 \cdot 10^5$	$1.24 \cdot 10^5 - 1.24 \cdot 10^6$
Квантовый эффект или процесс	ЯМР, ЭПР	Вращательный спектр	Колебательный спектр, ИК, КР	Электронный спектр, изменения валентных электронов	Изменение состояний внутренних электронов	Ядерные реакции		

Обозначения:

ЯМР - ядерный магнитный резонанс; ЭПР - электронный парамагнитный резонанс; ИКС - инфракрасная спектроскопия; КР - комбинационное рассеяние.

§16.2. Атомная спектроскопия

Атомная спектроскопия основана на использовании атомных спектров, которые благодаря своей линейчатой структуре (рис. 16.1) весьма информативны. Они являются отражением энергетической диаграммы того или иного атома, содержащей список разрешенных для атома энергетических состояний - электронных термов. Энергетическая диаграмма атома

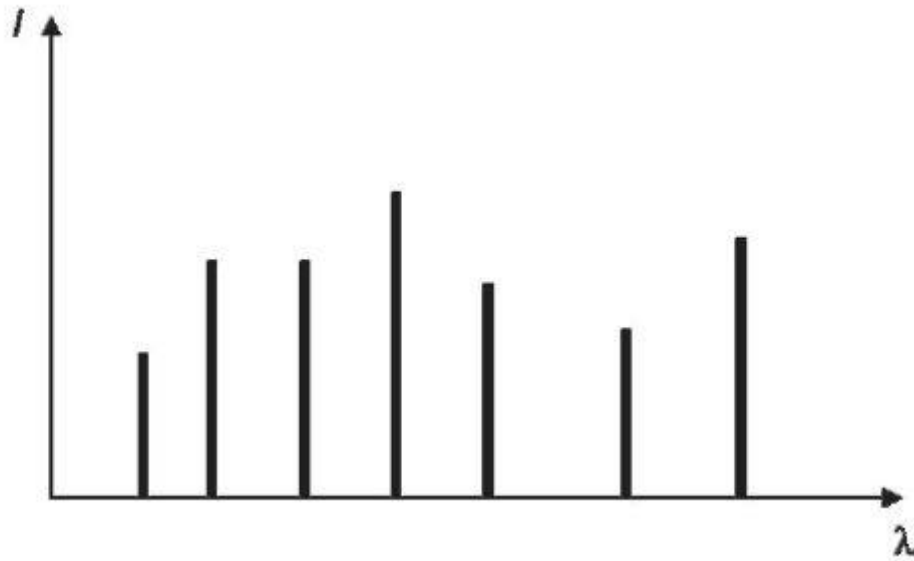


Рис.

16.1. Линейчатый спектр

весьма индивидуальна, она является «паспортом атома», что позволяет с помощью атомных спектров осуществлять качественный поэлементный анализ.

Атомные спектры получаются в результате переходов валентных или внутренних электронов атома из одного состояния в другое. На рис. 16.2. схематически изображены наиболее распространенные процессы, лежащие в основе атомной спектроскопии. Горизонтальные линии на этих рисунках соответствуют электронным термам атома. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов, в результате которого они оказываются в состояниях с повышенной энергией E_e (рис. 16.2 а). Возвращаясь в нормальное состояние E_0 , атомы испускают характерное электромагнитное излучение, связанное с переходом соотношением:

$$h\nu_{эм} = \Delta E_э = E_e - E_0 \quad (16.4)$$

Поскольку возбуждение атомов имеет термическую природу, и возбуждается не один атом, то между интенсивностью эмиссионного излучения I и концентрацией определяемого элемента c , существует зависимость:

$$I = ac^b \quad (16.5)$$

которая позволяет использовать АЭС для определения концентрации вещества в исследуе-

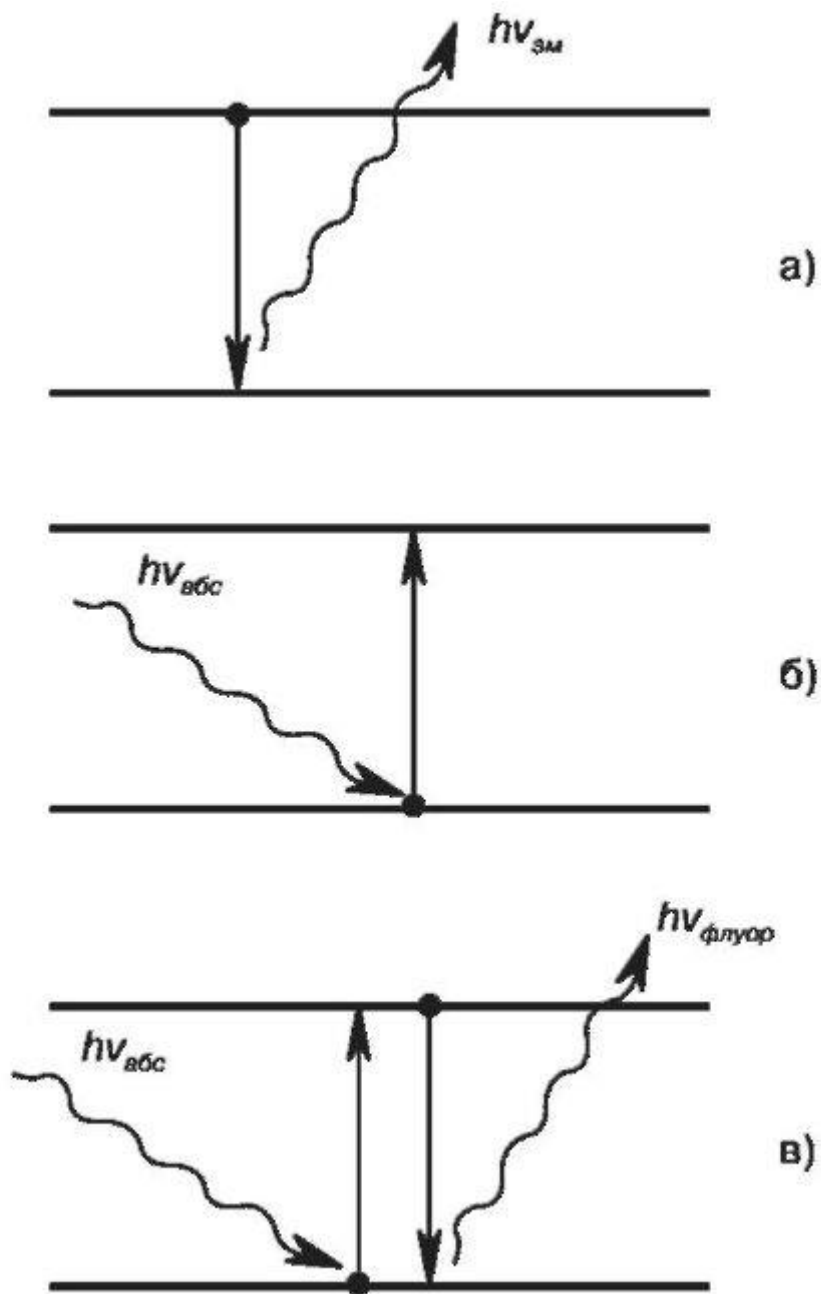


Рис.

16.2.Схемы процессов, лежащих в основе атомной спектроскопии

- а) атомно-эмиссионная спектроскопия
- б) атомно-абсорбционная спектроскопия
- в) атомно-флуоресцентная спектроскопия

мой пробе. Коэффициенты a и b в уравнении (16.5) являются сугубо эмпирическими величинами, зависящими от условий процесса, что существенно понижает точность анализа АЭС (погрешность до 10%). Метод АЭС позволяет определять практически все элементы при содержании до $10^{-7}\%$ мас.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами (рис. 16.2 б). Атомы будут поглощать лишь те фотоны, энергии которых достаточно для перевода атома в одно из разрешенных возбужденных состояний:

$$h\nu_{ab} = E_g - E_0 \quad (16.6)$$

Интенсивность поглощенного света оценивается по оптической плотности вещества A , связанной с концентрацией с уравнением Буге-ра-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon_\lambda kc \quad (16.7)$$

где $A = \lg(I_0/I)$; $T = I/I_0$ — пропускание; I — интенсивность прошедшего света; I_0 — интенсивность падающего света; ε_λ — молярный коэффициент поглощения, зависящий только от природы светопоглощающего соединения и длины волны света; c — молярная концентрация; l — толщина поглощающего слоя.

Пределы

обнаружения ААС для большинства элементов 10^{-6} - 10^{-4} в пламенном и 10^{-9} - 10^{-7} % масс. в электротермическом вариантах.

Главный недостаток метода ААС - трудность осуществления многоэлементного анализа, поскольку для каждого элемента нужен свой источник излучения. По этой же причине метод ААС непригоден для качественного анализа.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС), как и АЭС, относится к числу эмиссионных. Однако механизмы возникновения излучения в АЭС и АФС различны. В АЭС атомы возбуждаются под действием тепловой энергии. Возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого зависит от температуры и определяется распределением Больцмана. В АФС возбуждение атомов происходит под действием внешнего источника излучения (рис. 16.2 в). Доля возбужденных атомов определяется в первую очередь не температурой, а интенсивностью этого источника. Поскольку необходимым условием для возникновения атомно-флуоресцентного излучения является предварительное поглощение

атомом кванта света подходящей энергии, то метод АФС, будучи по сути эмиссионным, имеет много общего с ААС.

Излучение, возникающее в АФС, является одной из разновидностей люминесцентного излучения, интенсивность I которого в первом приближении пропорциональна концентрации c излучающих частиц:

$$I = 2.3I_0\gamma klc \quad (16.8)$$

где I_0 - интенсивность возбуждающего света; γ - квантовый выход люминесценции; k - коэффициент поглощения; l - длина оптического пути.

Главное достоинство метода АФС - высокая селективность, обусловленная исключительной простотой спектров атомной флуоресценции.

§16.3. Фотометрия

Фотометрическими методами анализа называют группу спектральных методов адсорбционной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой части молекулярного спектра поглощения.

Молекулярный спектр формируется за счет поглощения света валентными электронами молекул, поэтому его иногда называют *электронным спектром*. Он представляет собой зависимость поглощения молекулярной системы от длины волны облучающего света (рис. 16.3) и возникает как результат перехода светопоглощающей системы между электронными термами молекул. На рис. 16.4. показаны такие термы для двухатомной молекулы.

Молекулярный спектр обусловлен валентными электронами, а внешние электроны наиболее подвержены воздействию внешнего окружения: межмолекулярное взаимодействие, взаимодействие с молекулами растворителя и фотометрического реагента. Это сказывается на энергетическом состоянии поглощающей системы, молекулярные спект-

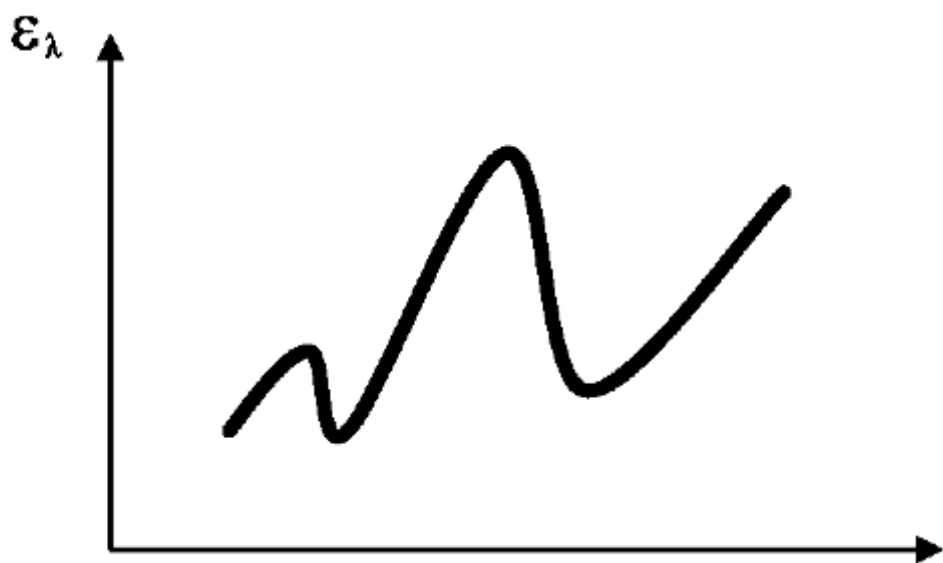


Рис.

16.3. Молекулярный спектр поглощения

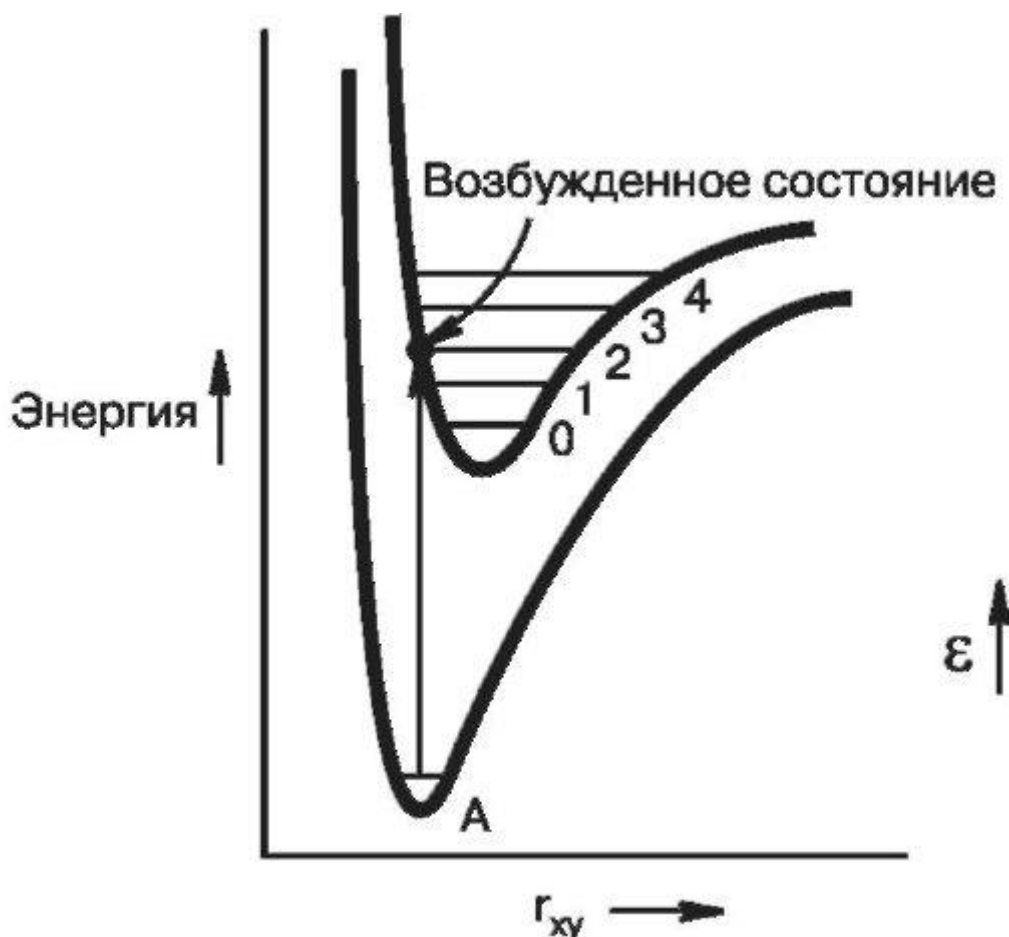


Рис.

16.4. Электронные термы двухатомной молекулы. Стрелкой показан переход системы при поглощении видимого или ультрафиолетового света

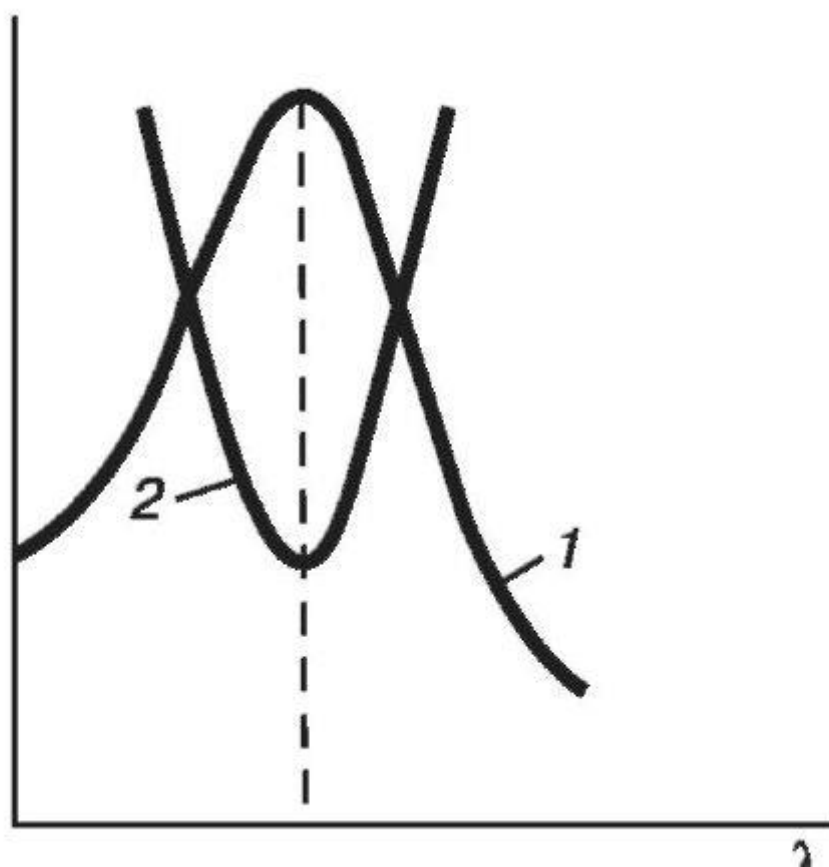
при поглощении практически полностью утрачивают тонкую линейчатую структуру, соответствующую отдельным переходам электронов, и приобретают форму широких полос. Основной вклад в уширение полос поглощения вносят столкновения частиц, тепловое движение и естественное уширение, обусловленное резким уменьшением «жизни» возбужденного состояния молекулы, по сравнению с возбужденным состоянием отдельных атомов, которые дают линейчатый спектр. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга (15.6) $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$,

где h - постоянная Планка. У возбужденных атомов время «жизни» $\Delta t \sim 10^{-8}$ с, а у молекул вследствие значительно большей вероятности безизлучательных потерь энергии $\Delta t \sim 10^{-13}$ с. Такое резкое уменьшение Δt на 5 порядков вызывает соответствующее возрастание величины ΔE , что и обуславливает естественное превращение отдельных линий в сплошную полосу. Так, при $\Delta t \sim 10^{-8}$ с. $\Delta \gamma \sim 10^{-3}$ нм, а при $\Delta t \sim 10^{-13}$ с. $\Delta \gamma \sim 100$ нм. Поэтому характерные полосы поглощения молекулярного спектра в видимой и ультрафиолетовой области имеют полуширину порядка 100 нм.

В фотометрии различают фотоколориметрию и спектрофотометрию. Оба метода имеют одну и ту же основу, но обладают различными возможностями.

Фотоколориметрия использует поглощение полихроматического света и применяется обычно для количественного анализа окрашенных растворов. Аналитическим сигналом (измеряемой величиной) является оптическая плотность, связанная с концентрацией законом Бугера-Ламберта-Бера (16.7). Анализ проводят в той области спектра, где исследуемый раствор имеет наибольшее поглощение

(рис. 16.5).

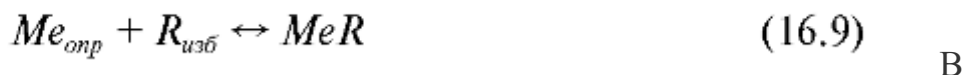


16.5.Правило выбора области фотометрирования. 1 - электронный спектр пробы; 2 - спектр светофильтра

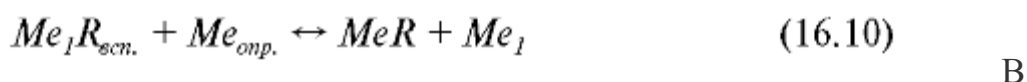
В спектрофотометрии используется поглощение монохроматического света определенной длины волны. Спектрофотометрия применяется как для количественного анализа, так и для качественного анализа.

Спектрофотометрические измерения по точности выше фотоколориметрических и примерно на порядок выше по чувствительности при прочих равных условиях. При спектрофотометрических измерениях легче обеспечить требуемую селективность определения.

Различают прямые и косвенные фотометрические методы. В прямых методах используют соединения, которые обладают собственным поглощением (или окраской) или образуют светопоглощающие соединения в результате реакций комплексообразования с соответствующими фотометрическими реагентами:



косвенных методах применяют различные варианты, но чаще всего используют вспомогательные светопоглощающие соединения $MeIR$, в которых определяемый ион $Mez+$ вытесняет вспомогательный ион $MeIz+$ по реакции замещения, не образуя при этом светопоглощающего соединения:



результате реакции концентрация вспомогательного светопоглощающего соединения $MeIR$ уменьшается пропорционально концентрации вступившего в реакцию определяемого иона $Mez+$.

Фотометрия относится к среднечувствительным методам. Минимальные значения определяемых концентраций составляют - 10^{-7} М.

§16.4. Инфракрасная спектроскопия

Химическая связь обладает свойством упругости, которое приводит к тому, что атомы в молекуле не остаются неподвижными относительно друг друга, а колеблются около некоторого среднего положения. Наиболее простой случай - двухатомная молекула. В ней, с одной стороны, имеется отталкивание между положительно заряженными ядрами обоих атомов и между отрицательными электронными «облаками», с другой - притяжение между ядром одного атома и электронами другого, и наоборот. Два атома располагаются на таком среднем межъядерном расстоянии, при котором эти силы точно уравновешены и энергия полной системы минимальна. Поведение связи при сжатии и растяжении можно сравнить с поведением пружины и, продолжая аналогию, предположить, что связь, подобно пружине, подчиняется закону Гука. Тогда можно записать

$$f = -k (r - r_e) \quad (16.11)$$

где f — сила упругости, k — силовая постоянная и r — межъядерное расстояние. В этом случае кривая энергии представляет собой параболу (рис. 16.6) и описывается формулой:

$$E = 1/2 k (r - r_e)^2 \quad (16.12)$$

Модель

двухатомной молекулы, подчиняющаяся (16.12), получила название простого гармонического осциллятора. Нуль кривой и уравнения отвечают расстоянию $r = r_e$; любой избыток энергии (например, ε_1) является следствием растяжения или сжатия связи. Из рисунка видно, что если один атом (А) считать неподвижно закрепленным в точке $r = 0$, то другой способен осциллировать между точками В' и В". Если энергию увеличить до значения ε_2 , то амплитуда колебания увеличится, т.е. степень сжатия или растяжения возрастает, но частота колебания не будет меняться. Упругая связь, подобно пружине, имеет определенную частоту колебаний ν , зависящую от массы системы и силовой постоянной k , но не от величины деформации. Можно показать, что описывается уравнением:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{\Sigma}}} \quad (16.13)$$

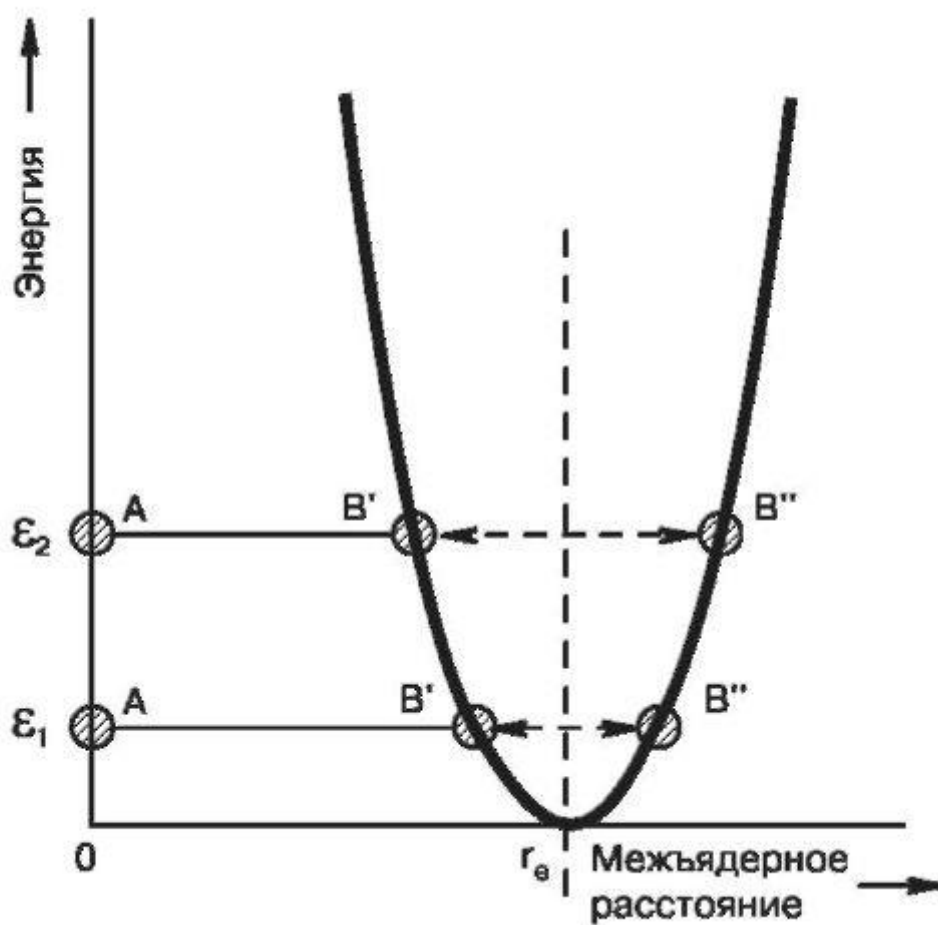


Рис.

16.6. Энергия гармонического осциллятора

где $m_{\Sigma} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса системы.

В волновых числах — единицах, обычно употребляемых в колебательной спектроскопии, (16.13) соответствует выражение:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_{\Sigma}}} \quad (16.14)$$

Колебательная энергия, как и любая другая молекулярная энергия, квантована, и разрешенные значения этой энергии для какой-либо конкретной системы могут быть вычислены из уравнения Шредингера (15.4).

Для простого гармонического осциллятора решение имеет вид:

$$E_y = (v_z + \frac{1}{2}) h\nu \quad (16.15)$$

где $v_z = 1, 2, 3, \dots$ — колебательное квантовое число.

В обратных сантиметрах (16.15) соответствует:

$$\epsilon_y = \frac{E_y}{hc} = (v_z + \frac{1}{2}) h\tilde{\nu} \quad (16.16)$$

Несколько таких значений представлены на рис. 16.7.

Особо отметим, что наименьшая колебательная энергия, которую можно получить, подставив $v_z = 0$ в формулу (16.15) или (16.16), равна

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (16.17)$$

или

$$\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\tilde{\nu} \quad (16.18)$$

Ее наличие

означает, что колебательная энергия двухатомной (а в действительности и любой другой) молекулы никогда не может рав-

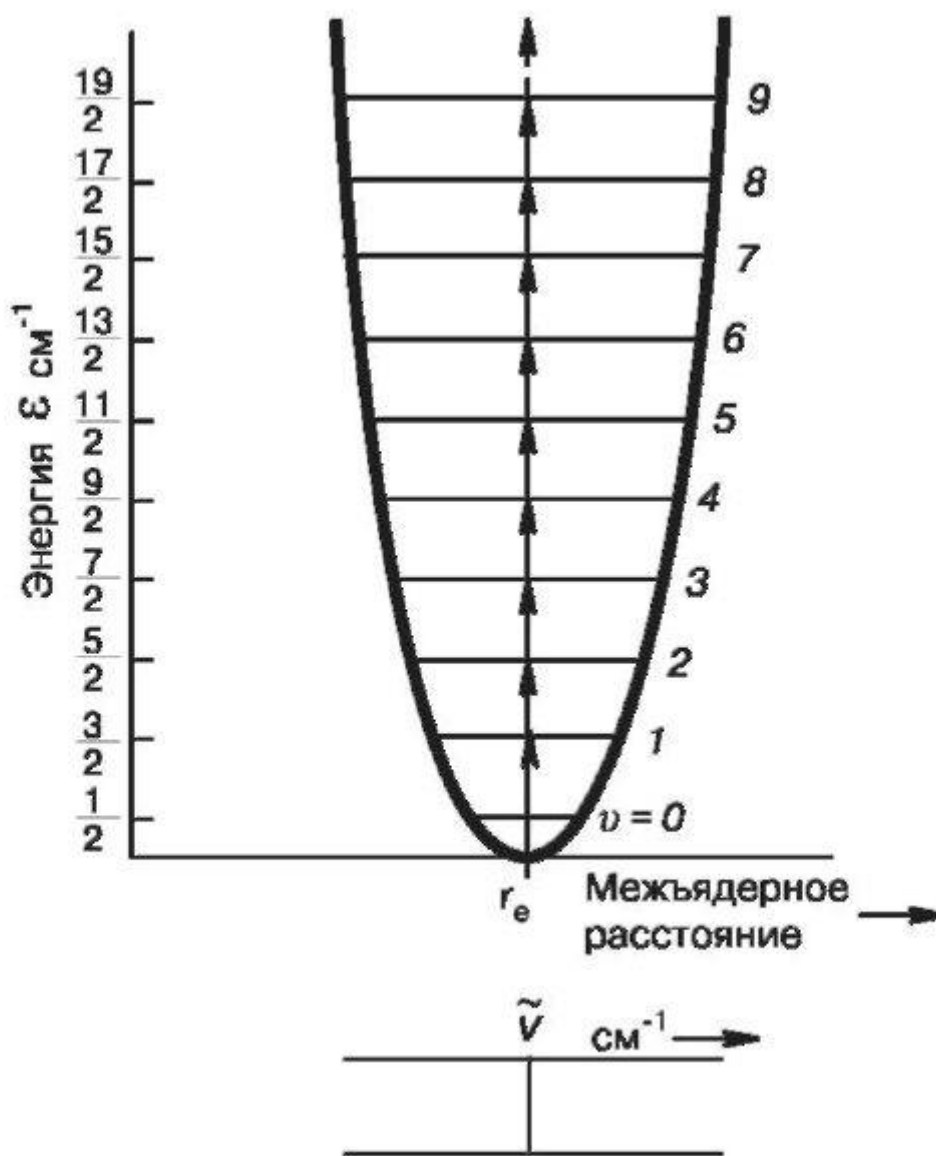


Рис.

16.7. Разрешенные значения энергии гармонического осциллятора

няться рулю, т.е. атомы никогда не могут быть полностью неподвижными относительно друг друга. Величина $(1/2)h\nu$ или $(1/2)\nu$ называется энергией нулевых колебаний или нулевой энергией; она зависит только от колебательной частоты ν и, следовательно, только от силы химической связи и масс атомов (см. (16.13)).

Наличие нулевой энергии отражает главное отличие квантово-механического описания молекулярных колебаний от классического. Согласно классической механике, молекула вполне может перестать колебаться вообще, в то время как квантовая механика настаивает на том, что какие-то колебания всегда должны иметь место.

Из квантовой же механики следует, что колебательная энергия гармонического осциллятора может изменяться только в соответствии с правилом отбора для колебательных переходов:

$$\Delta \Delta^{\wedge} = \pm (16.19)$$

Чтобы колебательные переходы могли порождать спектр поглощения электромагнитного излучения, к (16.19) необходимо добавить условие о взаимодействии колебаний с излучением, которое возникает только тогда, когда при колебаниях изменяется дипольный момент молекулы. Следовательно, в случае двухатомных молекул колебательные спектры могут наблюдаться только для гетероядерных молекул, так как гомоядерные молекулы не имеют дипольного момента, и единственное валентное колебание тоже не меняет дипольный момент.

Применяя правило отбора, для поглощения вне зависимости от начального значения ν получаем:

$$\epsilon_{\nu_{*}+1 \rightarrow \nu} = (\nu_{*} + 1 + \frac{1}{2}) \tilde{\nu} - (\nu_{*} + \frac{1}{2}) \tilde{\nu} = \tilde{\nu} \quad (16.20)$$

Столь

простой результат очевиден из рис. 16.7; колебательные уровни эквидистантны, переходы между любыми соседними состояниями должны приводить к одинаковому изменению энергии. Более того, разность энергий уровней, выраженная в обратных сантиметрах, прямо дает волновое число спектральной линии поглощения или излучения:

Реальные молекулы не следуют точно законам простого гармонического движения; реальные связи, хотя и упруги, но не столь строго, чтобы абсолютно точно выполнялся закон Гука. Хотя для небольших сжатий и растяжений химическую связь можно считать совершенно упругой, при больших амплитудах, например, больших 10% от длины связи, законы движения становятся много сложнее. На рис.16.8 схематически представлена форма энергетической зависимости для реальной двухатомной молекулы (ангармонический осциллятор), подстановка которой в уравнение Шредингера позволила установить, что ангармонический осциллятор ведет себя подобно гармоническому осциллятору, частота которого постоянно уменьшается с ростом возбуждения.

Изменяются и правила отбора для переходов ангармонического осциллятора. Теперь они имеют вид

$$\Delta v_{\approx} = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (16.21)$$

По

сравнению с гармоническим осциллятором в ангармоническом становятся дополнительно возможными переходы с большим изменением v_{\approx} . Вероятность последних, однако, как предсказывает теория и показывает эксперимент, быстро уменьшается, и сколько-нибудь заметной интенсивностью обладают обычно лишь линии с

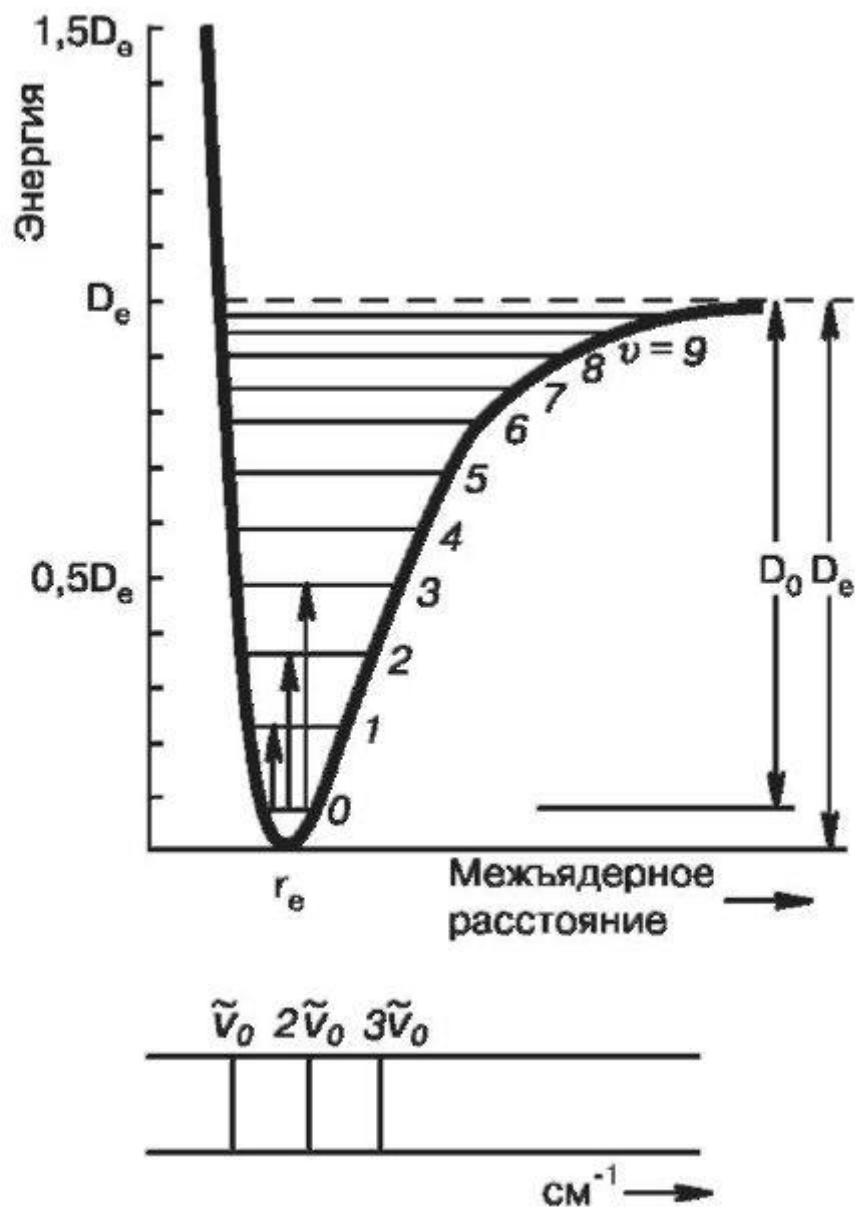


Рис.

16.8. Энергия реальной двухатомной молекулы.

D - энергия диссоциации молекулы

$\Delta v \approx = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Кроме того, так как расстояние между колебательными уровнями порядка 10^3 см^{-1} , то, используя распределение Больцмана, можно показать, что при комнатной температуре заселенность состояния $v=1$ близка к 1% от заселенности основного состояния ($v=0$). Поэтому с достаточно хорошей точностью можно пренебречь всеми переходами с уровнем $\Delta v \approx > 3$ и ограничиться тремя:

1) $v_{s1} = 0; v_{s2} = 1; \Delta v_s = 1$ — сильный переход

2) $v_{s1} = 0; v_{s2} = 2; \Delta v_s = 2$ — средний (слабый) переход

3) $v_{s1} = 0; v_{s2} = 3; \Delta v_s = 3$ — слабый (очень слабый) переход.

Соответствующие три перехода показаны на рис. 16.8. Спектральные линии, соответствующие этим переходам, располагаются около $\nu_0, 2\nu_0, 3\nu_0$. Линия вблизи ν_0 называется *основной линией*, линии же, близкие к $2\nu_0$ и $3\nu_0$, называются соответственно *первым* и *втором обертонами*. Например, в спектре молекулы HCl наблюдается очень интенсивная линия поглощения при 2886 см^{-1} , слабая - при 5668 см^{-1} и очень слабая - при 8347 см^{-1} .

В двухатомной молекуле колебательный переход должен одновременно сопровождаться изменением вращательной энергии. Расстояние между вращательными уровнями для типичной двухатомной молекулы составляет 1-10 см^{-1} ; в то время, как расстояние между колебательными уровнями молекулы HCl близко к 3000 см^{-1} . Комбинированный колебательно-вращательный спектр будет состоять из линий, эквидистантно расположенных с двух сторон от центра полосы ν_0 , причем в самом центре полосы ν_0 , линии не будет. Линии, расположенные с низкочастотной стороны от ν_0 , называются *P-ветвью*, а линии с высокочастотной стороны *-R-ветвью* колебательно-вращательных переходов.

В многоатомных молекулах все атомы одновременно участвуют в сложном колебательном процессе, который, однако, можно представить как суперпозицию нескольких простых типов (мод) гармонических колебаний, названных *нормальными колебаниями*. Моды колебаний представляют собой либо гармонические колебания атомов без изменения углов валентных связей (валентные колебания); либо колеба-

ния, деформирующие молекулу (деформационные колебания); либо симметричные колебания атомов; либо антисимметричные. Для примера, на рис. 16.9 представлены нормальные колебания линейной трехатомной молекулы CO_2 и нелинейной трехатомной молекулы H_2O .

Чтобы колебание было активно в инфракрасной области, необходимо, как уже говорилось, изменение дипольного момента при данном колебании. Из трех нормальных колебаний молекулы CO_2 , симметричное валентное неактивно в инфракрасной области, а другие активны. Так как молекула CO_2 симметрична в равновесном состоянии, она не имеет дипольного момента и симметричное валентное колебание не вызывает дипольного момента. Антисимметричное колебание вызывает дипольный момент.

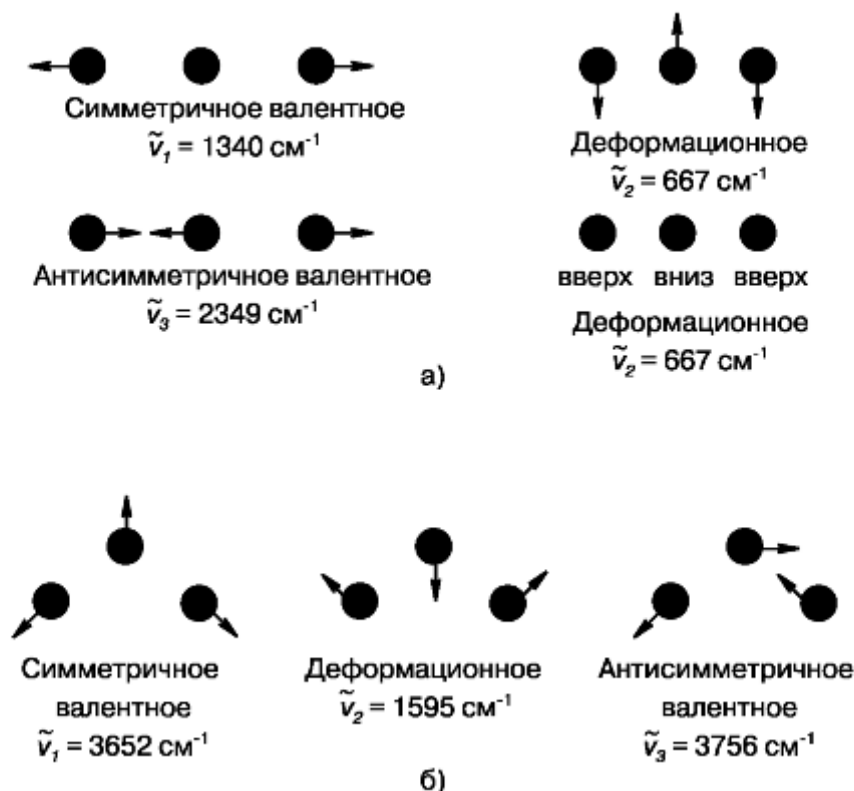


Рис.

16.9. Нормальные колебания симметричной линейной трехатомной молекулы CO_2 (а) и нормальные колебания нелинейной трехатомной молекулы H_2O (б)

У нелинейных трехатомных молекул, подобных H_2O , имеется 3 нормальных колебания. Частоты (см^{-1}) самых сильных линий в спектре парообразных молекул воды приведены в табл. 16.2. Более слабые полосы в спектре - обертоны и составные частоты - также приведены в таблице. Последние представляют собой результат интерференции основных колебаний и обертонов. Колебания не являются строго гармоническими, поэтому обертоны не будут кратными основной частоте, а составные не будут суммами, как это видно из таблицы.

Полная интерпретация спектра сложной молекулы является очень трудной или неразрешимой задачей, и обычно довольствуются идентификацией самых сильных полос и возможностью отнести некоторые более слабые полосы к

обертонам или комбинационным колебаниям. Однако в последнее время, когда получили существенное развитие пост-хартри-фоковские методы расчета электронного строения, а компьютерные программы стали очень удобны в использовании, расчеты стали доступны даже для неспециалиста; стало возможным выполнить с достаточно высокой точностью расчет колебательных спектров многоатомной молекулы, полимера или кристалла, где наряду с частотами и интенсивностями получают формы всех нормальных колебаний, что существенно облегчает полную интерпретацию экспериментальных колебательных спектров.

При расшифровке спектра надо помнить, что каждая нормальная мода вовлекает в движение все, или почти все, атомы молекулы, но в одних модах все атомы смещаются приблизительно на одинаковые расстояния, а в других - некоторые малые группы атомов смещаются значительно сильнее, чем остальные. По этому признаку нормальные колебания можно разделить на два класса: *скелетные колебания*, кото-

Таблица 16.2. Инфракрасные полосы паров воды

$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	Интенсивность	Отнесение
1595.0	Очень сильная	$\tilde{\nu}_2$
3151.4	Средняя	$2\tilde{\nu}_2$
3651.7	Сильная	$\tilde{\nu}_1$
3755.8	Очень сильная	$\tilde{\nu}_3$
5332.0	Средняя	$\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$
6874.0	Слабая	$2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$

рые

затрагивают все атомы в одинаковой степени, и *колебания характеристических групп*, при которых сильные перемещения испытывает лишь небольшая часть молекулы. Частоты скелетных колебаний обычно приходятся на область 1400-700 см⁻¹ и характерны для линейных и разветвленно-цепных структур в молекуле. Так каждая из эфирных, трет-бутильных, фенильных и т.п. групп имеет несколько мод скелетных колебаний и, значит, несколько полос поглощения в инфракрасной области.

Отдельные полосы почти невозможно приписать определенным колебательным модам, но в целом совокупность наблюдаемых полос весьма точно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Более того, вид этих полос поглощения обычно чувствителен к природе заместителя, находящегося в цепи или кольце. Такие полосы иногда называют «отпечатками пальцев», поскольку уже по их присутствию в спектре молекула или ее структурная часть могут быть идентифицированы. Наглядный пример этому представлен на рис.

16.10, где сравниваются инфракрасные спектры естественного и синтезированного тимидина. Необыкновенно точная корреляция между спектрами показывает, что синтезированный продукт полностью идентичен естественному.

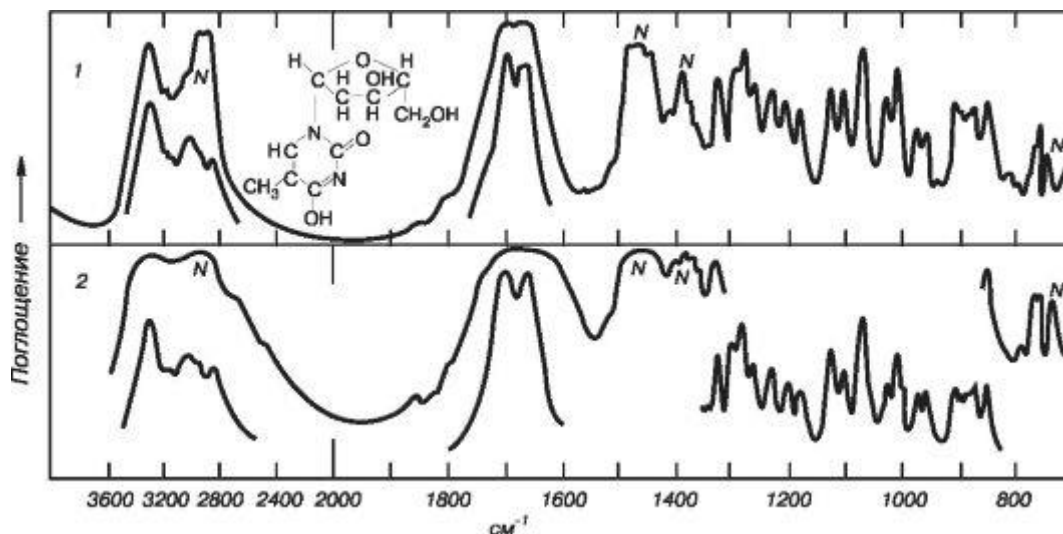


Рис.

16.10. Сравнение областей «отпечатка пальца» инфракрасных спектров синтезированного (1) и естественного (2) тимидина (*N* - поглощение жидкого парафина, в котором взвешен твердый тимидин)

Частоты колебаний характеристических групп, напротив, почти не зависят от строения молекулы в целом и, за редким исключением, приходятся на области частот, лежащие заметно выше или заметно ниже области частот скелетных колебаний; в таблицах характеристических частот представлены значения частот колебаний таких групп. Из этих таблиц видно, что для концевых групп, содержащих легкие атомы (таких, как $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{O}$ и т.д.) характерны высокие частоты, тогда как тяжелые атомы ($-\text{C}-\text{Cl}$, $-\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{I}$, металл-металл и т.д.) снижают характеристические частоты. Частоты колебаний групп и, следовательно, их спектры весьма характерны и могут быть использованы для анализа. Например, для группы $-\text{CH}_3$ характерны полосы поглощения, обусловленные симметричному валентному колебанию связи $\text{C}-\text{H}$, неизменно находящиеся в области между 2850 и 2890 cm^{-1} , антисимметричному валентному колебанию - в области $2940-2980$ cm^{-1} , симметричному деформационному колебанию (типа «открытый-за-крытый зонтик») - вблизи 1375 cm^{-1} и антисимметричному деформационному колебанию - вблизи 1470 cm^{-1} . В свою очередь группа $>\text{C}=\text{O}$ дает достаточно четкое и интенсивное поглощение между 1600 и 1750 cm^{-1} , в значительной степени зависящее от вида заместителя в группе. Пример использования данных по характеристическим частотам приведен на рис. 16.11, где представлен спектр тиоуксусной кислоты - уксусной

кислоты, в которой один атом кислорода заменен атомом серы. На вопрос, какую структуру имеет молекула кислоты $-\text{CH}_3\text{CO}-\text{SH}$ или $\text{CH}_3\text{CS}-\text{OH}$ -инфракрасный спектр дает однозначный ответ. Отчетливое поглощение вблизи 1730 и 2600 см^{-1} говорят о наличии групп $>\text{C}=\text{O}$ и $-\text{SH}$ соответственно. В то же время отсутствие заметного (на общем фоне, обусловленном скелетными колебаниями) поглощения вблизи 1100 и 3600 см^{-1} указывает

Понятие колебания характеристических групп распространяется на колебания обособленных частей молекулы, частоты которых не слишком близки к частотам скелетных колебаний. Так, локализованные кратные связи (например, $>\text{C}=\text{C}<$ или $-\text{C}\equiv\text{C}-$) имеют частоты, которые являются весьма характерными. Однако когда две такие обособленные группы, имеющие сравнимые частоты, оказываются в молекуле рядом, возникает резонансное взаимодействие, значительно сдвигающее наблюдаемые частоты относительно ожидаемой величины. Так, обособленная карбонильная группа в кетоне ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) и двойная связь $>\text{C}=\text{C}<$

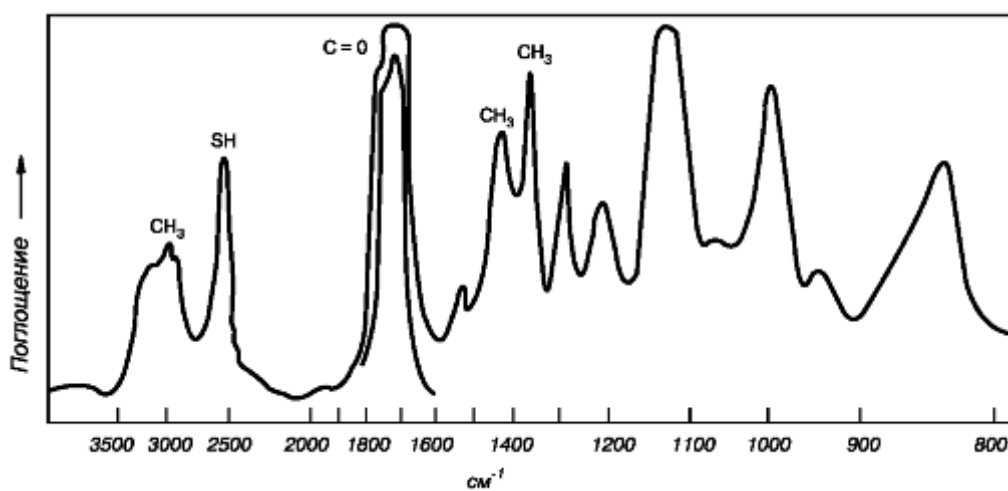


Рис.

16.11. Спектр тиоуксусной кислоты $\text{CH}_3\text{CO}-\text{SH}$

имеют характеристические частоты 1715 и 1650 см^{-1} соответственно, когда же они находятся рядом, образуя структуру $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, их индивидуальные частоты смещаются соответственно к 1675 и 1600 см^{-1} и интенсивность полосы $>\text{C}=\text{C}<$ увеличивается, становясь сравнимой с принципиально более интенсивной полосой $>\text{C}=\text{O}$. При более сильной связи этих групп, как, например, в радикале кетена, $>\text{C}=\text{C}=\text{O}$, наблюдается поглощение вблизи 2100 и 1100 см^{-1} , которое уже очень сильно сдвинуто относительно характеристических частот обособленных групп.

Сдвиги частот характеристических групп могут возникать и по другим причинам, в частности в результате взаимодействия между различными молекулами. Так, валентная частота группы -ОН в спиртах сильно зависит от силы образующейся водородной связи, которая удлиняет и ослабляет связь -ОН и, следовательно, понижает ее частоту. Если водородная связь образуется между группой -ОН и, скажем, карбонильной группой, то частота карбонильной группы также понижается, хотя и в меньшей степени, чем у -ОН, поскольку водородная связь ослабляет связывание и в группе >C=O. Однако уже сами по себе сдвиги частот характеристических групп, обусловленные резонансными или межмолекулярными эффектами, являются высоко характеристическими и весьма полезны для аналитических целей.

Подобным же образом сдвиги частот колебаний могут быть вызваны изменением физического состояния, в особенности если молекулы обладают дипольным моментом. Обычно чем более конденсирована фаза, тем ниже частота колебаний молекулы

$$\tilde{\nu}_{\text{газ}} > \tilde{\nu}_{\text{жид}} \approx \tilde{\nu}_{\text{раствор}} > \tilde{\nu}_{\text{тверд}}$$

В

заключение отметим, что количественный анализ в инфракрасной спектроскопии осуществляется на основе использования закона Буге-Рамберта-Бера (16.7)

§16.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является разновидностью оптической спектроскопии, основанной на изучении рассеяния монохроматического света, сопровождающегося изменением его частоты. Причина комбинационного рассеяния заключается в неупругом соударении фотона с молекулой, в результате которого происходит между ними обмен энергией. Если молекула в момент столкновения находится в основном состоянии, часть энергии фотона может передаться молекуле, а электромагнитное излучение уменьшит свою частоту. В спектре рассеянного света кроме линии падающего света с волновым числом ν_0 появляются линии с меньшим волновым числом $\nu_i < \nu_0$ (стоксовы линии). Энергия перехода молекулы характеризуется разностью $\Delta\nu_i = \nu_0 - \nu_i$. Она расходуется на изменение колебаний атомов в молекуле или на изменение вращения молекулы.

Если молекула находилась в возбужденном состоянии, то при соударении с фотоном она может отдать ему свою энергию возбуждения и перейти в основное состояние. Тогда энергия рассеянного излучения возрастает и в спектре появятся линии с $\nu_i > \nu_0$ (антистоксовы линии). Стоксовы и антистоксовы линии расположены симметрично относительно линии падающего света и составляют спектр комбинационного рассеяния, который простирается до $\Delta\nu_i = 4000 \text{ см}^{-1}$ в обе стороны от ν_0 . Установка для получения спектров КР состоит из источника излучения - лазера, свет от которого проходит через исследуемое вещество, и фотоэлектрического спектрометра. По спектрам КР определяют межатомные расстояния в молекуле, валентные углы, идентифицируют химические связи типа: C=C, C≡C, C=O, C≡N

§16.6. Радиоспектроскопия, ЭПР и ЯМР

Радиоспектроскопией называют совокупность спектральных методов анализа, основанных на явлениях резонансного поглощения или испускания энергии радиочастотного электромагнитного поля. В магнитной радиоспектроскопии исследуют поглощение магнитной компоненты поля, обусловленное переходами между уровнями энергии, которые возникают при взаимодействии магнитных моментов электронов или ядер с внешним магнитным полем.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Резонансом называют резкое возрастание амплитуды установившихся вынужденных колебаний при приближении частоты внешнего воздействия к частоте собственных колебаний системы.

Например, если два маятника подвесить на одной опоре и привести в движение один из них, то другой, благодаря общей оси, также начнет совершать колебания, а энергия колебания будет переходить от одного маятника к другому. Процесс становится особенно эффективным, когда частоты колебаний маятников (осцилляторов) равны.

В резонансных методах анализа, на исследуемый образец направляется внешнее излучение, а его частота изменяется до тех пор, пока не будет достигнуто сильное поглощение излучения, свидетельствующее о наступлении резонанса.

Если атом, с магнитным моментом, отличным от нуля, попадает в магнитное поле, то каждый его уровень расщепляется на равноотстоящие зеемановские подуровни. Для атома, магнитный момент которого обусловлен внешним

электроном, находящимся в s-состоянии, число подуровней равно двум - спин электрона «по полю» и спин «против поля». Зеемановское расщепление уровней обусловлено тем, что атом, обладающий магнитным моментом, приобретает в магнитном поле дополнительную энергию.

Расстояние между зеемановскими подуровнями равно:

$$\Delta E = \mu_B g B \quad (16.22)$$

где $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл — магнетон Бора, представляющий собой естественную единицу магнитного момента; g — фактор Ланде, приблизительно равный единице; B — величина индукции внешнего магнитного поля.

Предположим, что на атом, находящийся в постоянном магнитном поле B , падает электромагнитная волна, частота которой удовлетворяет условию

$$h\nu = \Delta E = \mu_B g B \quad (16.23)$$

Можно

ожидать, что под действием магнитного поля падающей волны будут происходить переходы атома между соседними подуровнями. Такое явление действительно было обнаружено Е.К. Завойским в 1944 г. и получило название электронного парамагнитного резонанса. Явление имеет резонансный характер - переходы возникают при строго определенной частоте падающей волны.

Ответственным за расщепление уровней является магнитный момент атома, обусловленный орбитальными и спиновыми моментами электронов. Явление имеет место лишь для парамагнитных веществ (у диамагнетиков магнитные моменты атомов равны нулю). Из (16.23) следует, что резонансные частоты при $B = 10$ Тл.

$$\nu \approx \frac{\mu_B B}{h} 10^{11} \text{ c}^{-1} \quad (16.24)$$

Такой

частоте отвечает длина волны порядка нескольких сантиметров. Следовательно, резонансные частоты лежат в радиодиапазоне.

Под действием электромагнитной волны атом в равной мере может перейти как на более высокое, так и более низкое энергетическое состояние. В первом случае волна будет ослабляться, во втором - усиливаться. Если парамагнетик находится в тепловом равновесии, атомы распределяются по уровням в соответствии с законом Больцмана. Следовательно, число атомов, находящихся в состоянии с меньшей энергией, превышает число атомов, находящихся в состоянии с большей энергией. Поэтому переходы, происходящие с

увеличением энергии атомов, будут преобладать над переходами, происходящими с уменьшением

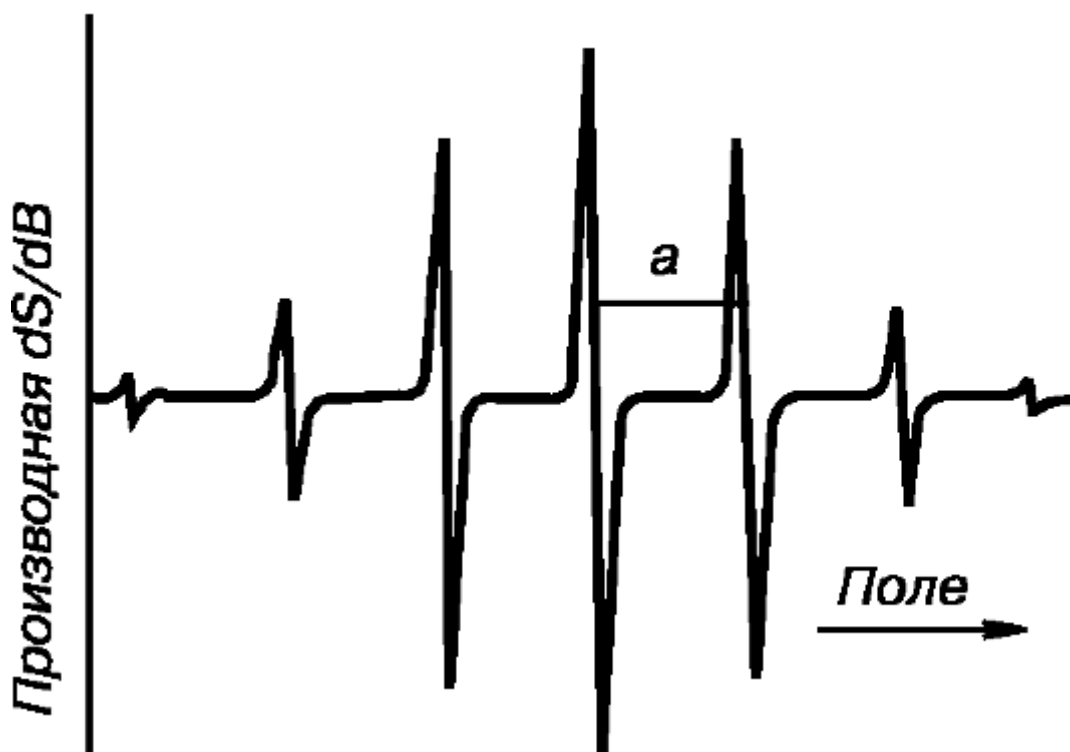


Рис.

16.12. Типичный спектр ЭПР

энергии. В итоге интенсивность волны будет уменьшаться - парамагнетик поглощает электромагнитное излучение, в результате чего нагревается.

На практике с помощью радиоспектроскопа измеряют поглощение радиоизлучения при непрерывном изменении поля. Типичный спектр ЭПР представлен на рис. 16.12. Его вид обусловлен тем, что он записывается в форме первой производной поглощения dS/dB , где S - аналитический сигнал; B - приложенное поле.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Основные принципы ядерного магнитного резонанса такие же, как ЭПР, а главное отличие состоит в том, что в эксперименте контролируется обращение магнитных моментов ядер. Каждое ядро характеризуется спиновым квантовым числом I , которое может принимать значения $0, 1/2, 1, 3/2 \dots$. Ядра, имеющие спин, равный нулю, не изменяют своего энергетического состояния в магнитном поле, поэтому не являются объектами исследования ЯМР-спектроскопии. Ядра со спином $1/2$ (H^1, C^{13}, P^{31}) во внешнем магнитном поле могут находиться в двух энергетических состояниях, соответствующих ориентации магнитного момента μ «по полю» ($I = +1/2$) и «против поля» ($I = -1/2$). Расстояние между

этим энергетическими уровнями зависит от величины магнитного момента ядра и направления внешнего поля B :

$$\Delta E = 2\mu_N B = \gamma \frac{h}{2\pi} B \quad (16.25)$$

где γ — величина, характерная для данного вида ядер; μ_N — ядерный магнетон.

Так как $\Delta E = h\nu$, то

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B \quad (16.26)$$

Уравнение

(16.26) является основным уравнением ЯМР.

Для практического наблюдения ЯМР образец помещают в сильное магнитное поле и воздействуют на него излучением переменной частоты ν , до тех пор пока не будет достигнуто выполнение условия (16.26). Так как $\mu_N \ll \mu_E$, то частота ЯМР значительно меньше.

ЯМР широко используется для исследования структуры молекул лекарственных средств.

§16.7. Дипольный момент

Атомы с различной электроотрицательностью при образовании связи на более электроотрицательном атоме создают избыток электронного заряда, а на менее электроотрицательном — избыток положительного заряда. В результате двухатомная молекула превращается в электрический диполь с дипольным моментом μ . Если положительный заряд $+q$ удален от отрицательного заряда $-q$ на расстояние r , то дипольный момент имеет величину $\mu = q r$. Дипольный момент — вектор, направленный от отрицательного заряда к положительному. Дипольные моменты выражают в дебаях (D) — единицах размерности, названных в честь Дебая. $1 \text{ D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$.

Дипольный момент μ можно рассчитать для любого распределения точечных зарядов q_i полный заряд которых равен нулю. Если r_i — радиус-вектор, направленный от начала координат к точке q_i , то

$$\bar{\mu} = \sum_i q_i \bar{r}_i \quad (16.27)$$

§16.8. Диэлектрическая проницаемость

Если непроводящее вещество поместить в электрическое поле E , например, между пластинами конденсатора, то отрицательные заряды в образце ориентируются в направлении положительной пластины, а положительные заряды - в направлении отрицательно заряженной пластины. Под действием поля образец поляризуется. Поляризация характеризуется вектором P , называемым поляризацией, его величина равна полному дипольному моменту на единицу объема. Для изотропного вещества направление P совпадает с направлением внешнего поля.

Величина поляризации, содержащего большое число молекул, пропорциональна напряженности электрического поля:

$$P = \chi E \quad (16.28)$$

где χ — электрическая восприимчивость.

Вместо электрической восприимчивости обычно применяют диэлектрическую проницаемость, которая для изотропного случая определяется соотношением:

$$\varepsilon = \frac{D}{E} \quad (16.29)$$

где E — величина напряженности электрического поля; D — величина электрического смещения D , которое определяется выражением:

$$D = E + 4\pi P \quad (16.30)$$

Для изотропной среды все эти векторы имеют одинаковое направление. Подстановка (16.28) в (16.30) и сопоставление с уравнением (16.29) показывает, что

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (16.31)$$

так что уравнение (16.28) может быть записано в виде

$$P = ((\varepsilon - 1)/4\pi)E \quad (16.32)$$

Когда к образцу прикладывается электрическое поле, для установления равновесной поляризации требуется определенное время. Следовательно, диэлектрическая проницаемость является величиной, зависящей от частоты.

Статическая диэлектрическая проницаемость может быть получена из измерений емкости. Емкость конденсатора C равна заряду на одной из пластин, деленному на разность потенциалов между пластинами. Емкость возрастает, если пространство между пластинами заполнено непроводящей средой. Отношение емкости конденсатора C_x , заполненного средой x , к емкости

конденсатора, когда пространство между пластинами заполнено вакуумом C_0 , представляет собой диэлектрическую проницаемость среды ϵ :

$$\epsilon = \frac{C_x}{C_0} \quad (16.33)$$

Величина диэлектрической проницаемости вещества зависит от температуры и частоты переменного электрического поля. Она характеризует способность материала ослаблять действие внешнего электрического поля.

§16.9. Поляризация

Поляризация является суперпозицией трех составляющих: ориентационной поляризации, электронной поляризации и колебательной поляризации. Ориентационная поляризация обусловлена частичной ориентацией постоянных диполей. Ее вклад в поляризуемость P_0 газовой фазы, пересчитанной на одну молекулу, дается выражением:

$$P_0 = (\mu^2/3kT) E_1 \quad (16.34)$$

где μ — вектор постоянного дипольного момента молекулы; k — постоянная Больцмана; E_1 — электрическое поле, действующее на молекулу. При

возрастании температуры тепловое движение становится более интенсивным и в направлении поля ориентируется меньше молекул.

Второй вклад - вызванное полем смещение среднего положения электронов относительно ядер молекулы. Этот вклад $\alpha_v E$; практически не зависит от температуры и прямо пропорционален напряженности электрического поля. Коэффициент пропорциональности α_v называется *средней электронной поляризуемостью* молекулы.

Легкость, с которой молекулы поляризуются вследствие искажения электронного облака, для разных молекул сильно различается. Величина наведенного момента зависит от ориентации молекулы в электрическом поле. Однако из-за теплового движения осуществляются все возможные ориентации; для макроскопического образца экспериментально наведенный момент представляет среднее по всем ориентациям.

Третий вклад $\alpha_v E$; обусловлен деформацией ядерного скелета молекулы под действием электрического поля. Коэффициент пропорциональности

α_v называется *средней колебательной поляризуемостью* молекулы. В первом приближении α_v не зависит от температуры.

Величина полной поляризации P , которая включает все три вклада, равна среднему моменту в направлении поля, умноженному на число молекул N в единице объема ($N = N_j/V$)

$$P = N \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_s + \alpha_v \right) E_i \quad (16.35)$$

Нахождение средней напряженности внутреннего поля E_i ; представляет значительную трудность, Тем не менее для разбавленных газов и слабо полярных жидкостей было получено уравнение :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_s + \alpha_v \right) \quad (16.36)$$

где P — называется молярной поляризацией; M — молярная масса вещества; ρ — его плотность.

§16.10. Явление преломления света. Показатель преломления

Если луч света переходит из одной среды в другую, то он частично переходит во вторую среду, изменяя при этом свое первоначальное направление, т.е. преломляясь (рис. 16.13).

Показателем преломления n называют отношение синуса угла падения луча света к синусу угла его преломления (i_2):

$$n_{2-1} = \frac{\sin i_1}{\sin i_2} \quad (16.37)$$

Индекс 2-1

показывает, что преломляющая способность второй среды сравнивается с преломляющей способностью первой среды.

Согласно волновой теории света, абсолютный показатель преломления - это отношение скорости света c в вакууме к скорости света v в веществе:

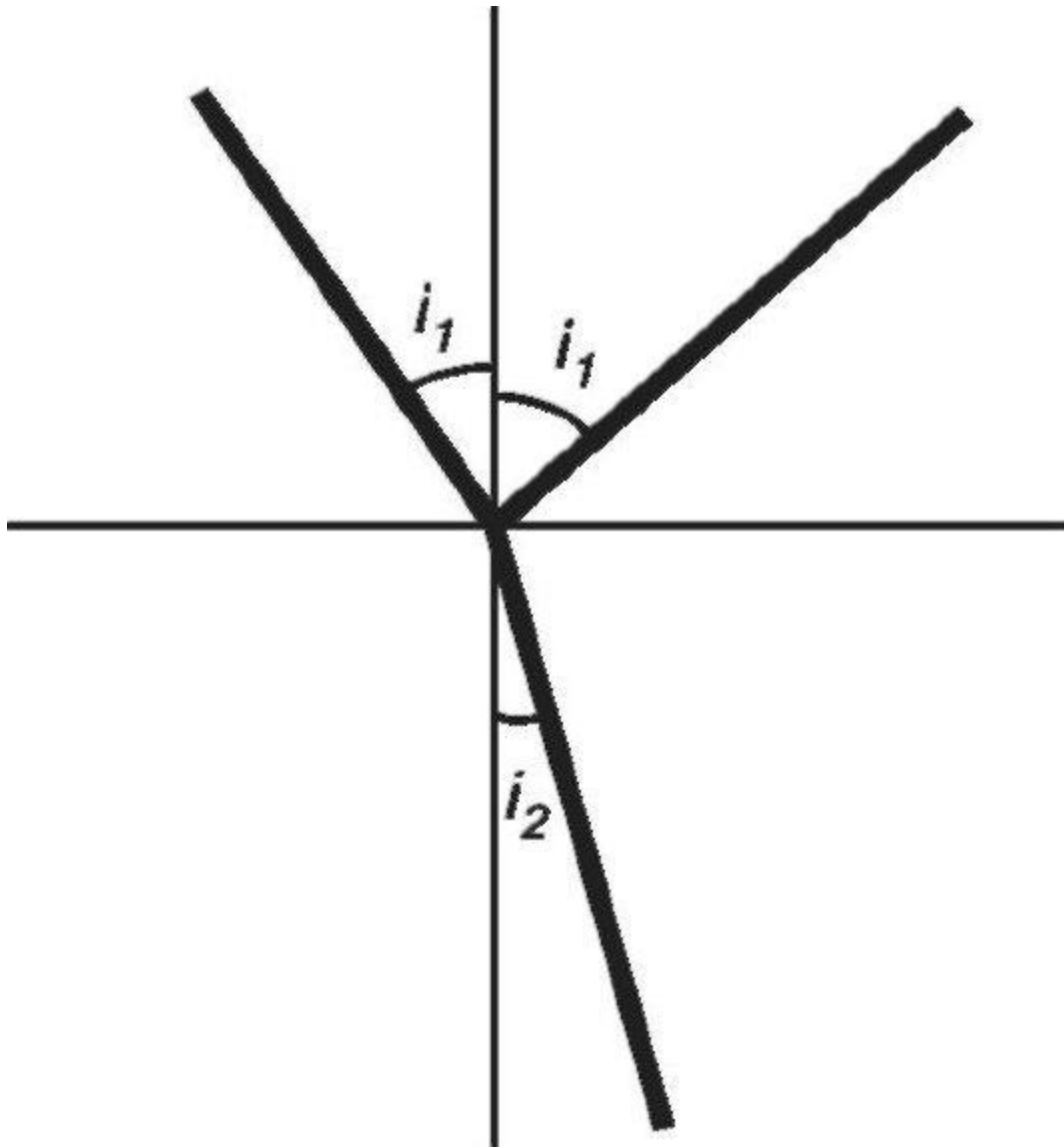


Рис.

16.13. Преломление света на границе двух сред

$$n = c/v \quad (16.38)$$

Отсюда

следует, что относительный показатель преломления (n_{2-1}) представляет собой отношение скоростей распространения световых волн в двух средах или с учетом (16.37), отношение абсолютных показателей преломления двух сред:

$$n_{2-1} = \frac{n_1}{n_2} \quad (16.39)$$

На

практике обычно измеряется показатель преломления жидких и твердых веществ относительно воздуха. Показатель преломления воздуха относительно вакуума равен 1.00027. Поэтому при измерениях показателя преломления с точностью до третьего знака после запятой принимают n_j за единицу и считают $n_{2-j} = n_2 = n$. Таким образом, показатели преломления, измеренные по

отношению к воздуху, называют просто показателями преломления и обозначают буквой n .

Показатель преломления зависит от природы вещества, температуры и длины волны света. Длину волны указывают подстрочным символом, а температуру - надстрочным. Например, n^{25}_{480} . Обозначает показатель преломления при 25°C для голубой линии кадмия с длиной волны 480 нм. Вместо длины волны часто применяют буквенные обозначения. Так, например, n^{25}_D , n^{25}_C , n^{25}_F обозначают показатели преломления при 25°C для линии D натрия (589 нм), линии C и F водорода ($\lambda_C = 656$ нм, $\lambda_F = 486$ нм). С увеличением длины волны показатель преломления уменьшается.

Волновая теория света связывает показатель преломления с диэлектрической проницаемостью:

$$\epsilon = n^2 \quad (16.40)$$

поскольку

рассматривает преломление света как результат поляризации молекул электромагнитным полем. Электромагнитное поле поляризует молекулы, создавая тем самым осциллирующие моменты, а ускорения осциллирующих зарядов приводят к излучению новых электромагнитных волн. Это новое поле, интерферирует со старым, изменяет его. Изменение поля эквивалентно тому, что происходит сдвиг фазы первоначальной волны. Эффект в целом оказывается эквивалентным изменению фазовой скорости в материале. Показатель преломления зависит от поляризации молекул и их дипольных моментов, т.е от природы вещества, особенностей строения его молекул.

Показатель преломления зависит также от температуры и состава раствора. С ростом температуры значения показателя преломления падают, т.к. уменьшается плотность раствора. Зависимость показателя преломления от состава часто выражают с помощью линейных уравнений:

$$n = n_0 + k\omega \quad (16.41)$$

где n - показатель преломления раствора; n_0 - показатель преломления чистого растворителя; ω - концентрация раствора; k - эмпирический коэффициент, который фармацевты называют фактором показателя преломления и обозначают символом F .

Совокупность методов анализа вещества, основанных на измерениях показателя преломления, называют *рефрактометрией*.

Показатель преломления измеряют обычно в видимой части спектра с использованием рефрактометра Аббе, конструкция которого использует преломление лучей в призме, и рефрактометре Пульфриха, в котором измеряют предельный угол полного внутреннего отражения. Рефрактометрию применяют для изучения кинетики химических реакций, анализа состава многокомпонентных систем (комбинированных лекарственных препаратов), контроля качества промышленной продукции (субстанций лекарственных веществ) и экстенпоральной рецептуры (приготовления лекарств в аптеках).

Преимуществом рефрактометрии является высокая точность, экспрессность, использование малого количества вещества и техническая простота измерений.

§16.11. Молярная рефракция

В видимой и ультрафиолетовой областях в поляризуемость вносит вклад только член α_v , потому что электроны могут двигаться достаточно быстро, чтобы успеть за изменением высокочастотного электрического поля.

Если (16.40) подставить в уравнение (16.36), то получится уравнение Лорентца-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_v = R_m \quad (16.42)$$

Величину R_m называют молярной рефракцией; она прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы α_v , обусловленной смещениями электронов.

Молярная рефракция слабо зависит от температуры, давления и агрегатного состояния. Эта величина измерена для большого числа органических и неорганических соединений, и было найдено, что определенные атомы и группы атомов всегда вносят одинаковый вклад в молярную рефракцию любого вещества. Для определения диэлектрической проницаемости при очень высоких частотах удобно измерять показатель преломления и рассчитывать по (16.40) ϵ . Электронная поляризуемость представляет собой сумму вкладов атомов и связей, поэтому можно считать, что молярная рефракция обладает свойством аддитивности.

В практике часто используют удельную рефракцию r рефракцию 1 г вещества. Ее выражают в $\text{см}^3/\text{г}$:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (16.43)$$

подобно молярной рефракции, удельная рефракция также аддитивна, т.е. равна сумме удельных рефракций, составляющих смесь веществ, умноженных на массовую долю вещества. Экспериментально при определении молекулярной или удельной рефракции сначала находят плотность и показатель преломления исследуемого вещества.

Пример 16.1.

Определить молярную рефракцию пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ($M = 74.05$ г/моль) при 20°C . *Решение.*

Плотность пропионовой кислоты рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{m}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

для чего в пикнометре взвешивают воду, а затем пропионовую кислоту. Плотность воды при данной температуре находят по справочной таблице. С помощью рефрактометра определяют показатель преломления n при данной температуре.

Допустим, что $\rho = 0.9871$ г/см³, $n = 1.38736$. Тогда

$$R_m = \frac{(1.38736)^2 - 1}{(1.38736)^2 + 2} \cdot \frac{74.05}{0.9871} = 17.68 \text{ см}^3$$

Рассчитаем молярную рефракцию по правилу аддитивности (табл. 16.3).

Таблица

16.3. Расчетные данные для определения молекулярной рефракции

Атом и связь	R_m	Атом и связь	R_m
H	1.100	О в карбоксиле	2.211
C	2.418	О в простом эфире	1.643
Cl	5.967	Двойная связь C=C	1.733
Br	8.865	Тройная связь C≡C	2.398
I	13.900	Трехчленное кольцо	0.71
О в гидроксиле	1.525	Четырехчленное кольцо	0.48

В пропионовой кислоте

$$3R_C = 3 \cdot 2.418 = 7.254$$

$$6R_H = 6 \cdot 1.100 = 6.600$$

$$1R_{O \text{ гидроксил}} = 1.525$$

$$1R_{O \text{ карбоксил}} = 2.211$$

Сумма 17.590

$$\Delta R_m = 17.68 - 17.59 = 0.09 \text{ см}^3$$

§16.12. Магнитные свойства вещества

Все вещества делятся на *парамагнитные* и *диамагнитные*. Вещество называется парамагнитным, если его атомы (или молекулы) обладают магнитным моментом, и диамагнитным, если его атомы не обладают постоянным магнитным моментом. Немногие твердые тела, например железо, кобальт, никель, обладают способностью намагничиваться в определенных условиях и оставаться намагниченными после устранения внешнего магнитного поля. Такие вещества называются *ферромагнетиками*.

Парамагнитные вещества обладают свойством втягиваться в магнитное поле, а диамагнитные вещества - выталкиваться им.

Магнитные свойства веществ определяются магнитными свойствами атомов и молекул. В свою очередь, магнитные свойства атомов зависят от собственных магнитных моментов ядерных нуклонов и электронов. Магнитные моменты

протонов и нейтронов (нуклоны ядра) примерно в тысячу раз меньше соответствующих моментов электронов. Поэтому магнитные моменты атомов определяются, главным образом, суммарным моментов электронов в атоме.

Постоянные магнитные моменты, обусловленные электронами, возникают, с одной стороны, в результате их вращения вокруг собственной оси (спиновой момент) и, с другой стороны, в результате орбитального движения вокруг ядра (орбитальный момент). Нахождение на одной и той же орбитали двух электронов приводит к взаимной компенсации магнитных полей. Если магнитные моменты всех электронов в атоме взаимно компенсированы, то суммарный момент равен нулю и атом диамагнитен. Если в атоме не все электроны спарены, то суммарный момент отличается от нуля, и атом парамагнитен.

Это в полной мере относится к молекулам. Если в молекуле имеются неспаренные электроны, то она обладает парамагнитными свойствами, а если неспаренных электронов нет, то молекула диамагнитна. Орбитальный магнитный момент вносит наибольший вклад в общий магнитный момент, создаваемый электроном.

§16.13. Оптическая активность веществ и поляризация света

Свет, можно представить себе как простую гармоническую волну, распространяющуюся в однородной среде по прямым линиям. В световой волне вдоль направления ее распространения во взаимно перпендикулярных плоскостях происходят периодические взаимосвязанные изменения векторов электрического E и магнитного поля H (рис. 16.14).

В естественном свете плоскости колебания векторов быстро и беспорядочно сменяют друг друга, поэтому для наблюдателя, на которого падает свет, световая волна представлялась бы в виде многоконечной звезды (рис. 16.15 а).

Если же направления колебаний световой волны упорядочены, какимлибо образом, то свет называют поляризованным, а если же колебания упорядочены так, что вектор электрического поля колеблется в одной

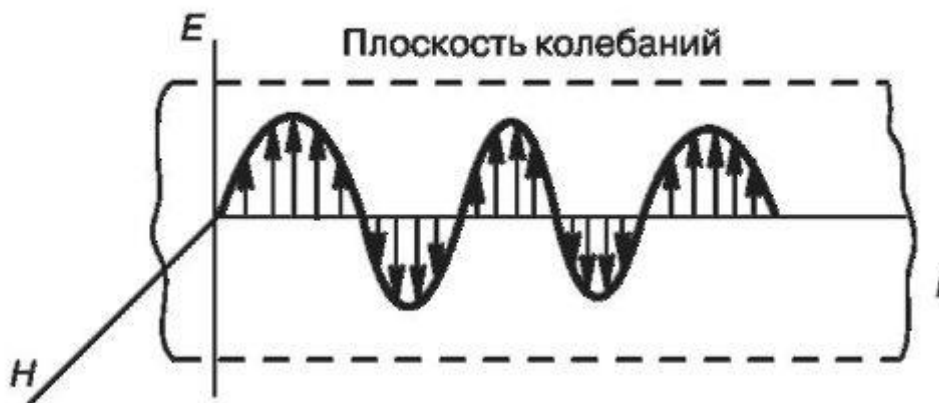


Рис.

16.14. Модель световой волны

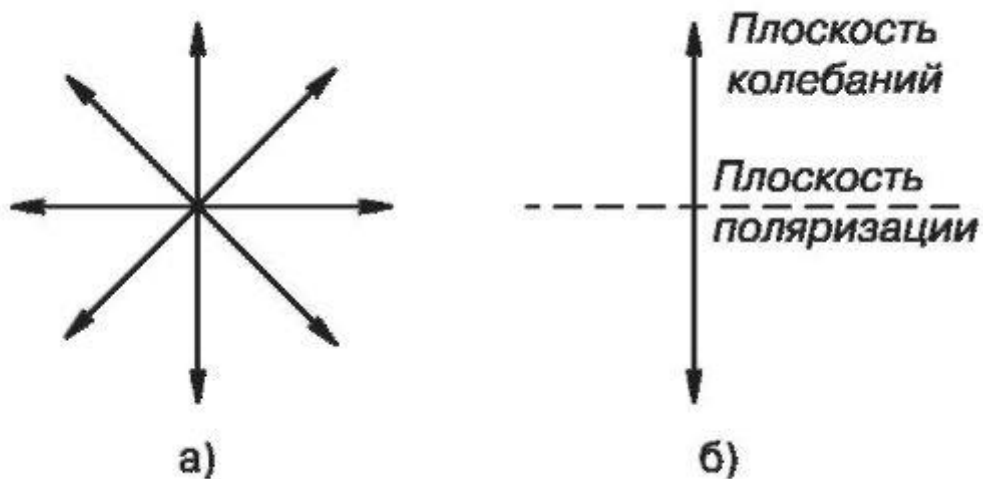


Рис.

16.15. Направления колебаний светового вектора в естественном (а) и плоскополяризованном (б) свете

плоскости (рис. 16.15 б), то свет называют *плоскополяризованным*.

Плоскость, в которой колеблется световой вектор в плоскополяризованной волне, называют плоскостью колебаний. По историческим причинам плоскостью поляризации была названа не плоскость, в которой колеблется вектор электрического поля E , а перпендикулярная к ней плоскость.

Плоскополяризованный свет можно получить, пропуская естественный свет через кристаллы некоторых веществ (рис. 16.16), которые называются поляроидами. Поляризация света происходит благодаря анизотропии свойств таких кристаллов, допускающей распространение колебаний поля только в одной плоскости.

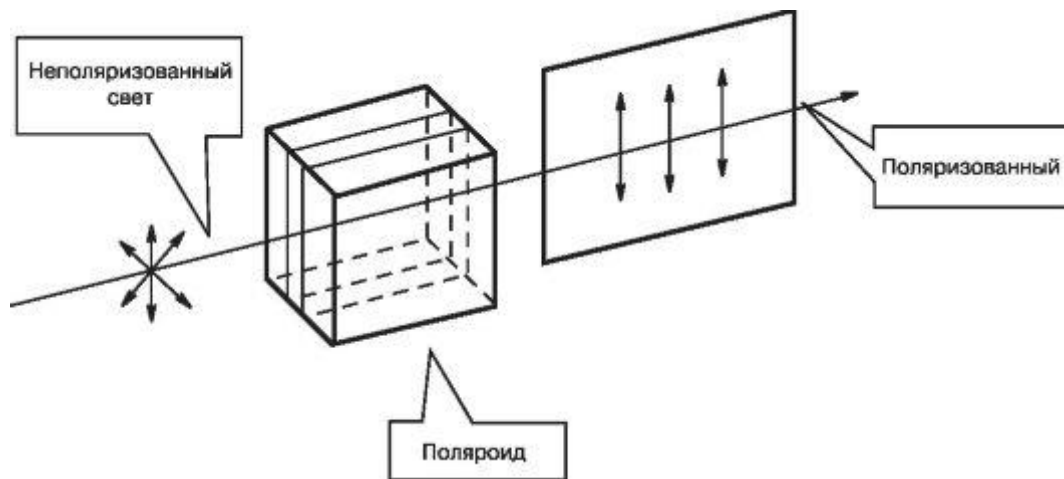


Рис.

16.16.Получение поляризованного света

Некоторые вещества, называемые *оптически активными*, обладают способностью вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через них плоскополяризованного света. К числу таких веществ принадлежат чистые жидкости (например, скипидар, никотин), растворы оптически активных веществ в неактивных растворителях (водные растворы сахара, винной кислоты и т.д.) и кристаллические тела (кварц, киноварь).

Кристаллические вещества сильнее всего вращают плоскость поляризации, когда свет распространяется вдоль оптической оси кристалла. Угол поворота φ пропорционален пути l , пройденному лучом в кристалле:

$$\varphi = \alpha l \quad (16.44)$$

Коэффициент α называют постоянной вращения. Эта постоянная зависит от длины волны.

В растворах угол поворота плоскости поляризации пропорционален пути света в растворе l и концентрации активного вещества c (закон Био):

$$\varphi = [\alpha] c l \quad (16.45)$$

Здесь c - массовая концентрация раствора; $[\alpha]$ - удельная постоянная вращения (удельное оптическое вращение). Величина $[\alpha]$ возрастает с увеличением температуры и уменьшением длины волны. Чтобы исключить неоднозначность результатов, при записи $[\alpha]$ температуру указывают надстрочным индексом, а длину волны - подстрочным. Например, если определение углов удельного оптического вращения проводят при длине волны D линии спектра излучения натрия и при 20°C , то их обозначают $[\alpha]_D^{20}$. Чаще всего оптическое вращение определяют при температуре 20°C и при длине волны D линии спектра излучения натрия ($\lambda = 589.3 \text{ нм}$).

В зависимости от направления вращения плоскости поляризации оптически активные вещества подразделяют на право- и левовращающие. Если оптически активное вещество поворачивает плоскость поляризации света по часовой стрелке, (взгляд наблюдателя направлен навстречу лучу, проходящему через образец), то его называют правовращающим и перед его названием ставят букву или знак «+». Если оптически активное вещество поворачивает плоскость поляризации света против часовой стрелки, то его называют левовращающим и обозначают буквой l или знаком «-». Одно и то же оптически активное вещество может находиться в двух формах - правовращающего изомера и левовращающего изомера. Все физические свойства (температура плавления, растворимость и т.д.) право- и левовращающих изомеров одинаковы, кроме знака угла оптического вращения. Молекулы или кристаллы одного изомера являются зеркальным отражением молекул или кристаллов другого изомера. Вещества, имеющие плоскость симметрии (плоскость симметрии делит объект на две части, относящиеся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отражению), всегда оптически неактивны.

Если плоскости симметрии нет, то такое вещество будет оптически активным в любом агрегатном состоянии или растворе. К этой категории веществ относятся главным образом органические вещества: углеводы, аминокислоты, алкалоиды, терпеноиды и многие другие природные соединения. Как правило, источником асимметрии молекул являются входящие в их состав асимметрические атомы углерода, т.е. атомы, связанные с четырьмя разными атомами или группами.

Направление вращения (относительно луча) не зависит от направления луча. Поэтому, если луч, прошедший через оптически активное вещество, отразить зеркалом и заставить пройти через вещество еще раз в обратном направлении, то восстановится первоначальное положение плоскости поляризации.

§16.14. Поляриметрия

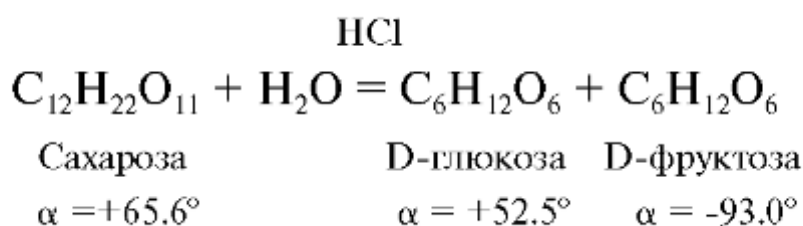
Поляриметрией называют группу оптических методов количественного анализа, основанных на использовании линейной связи между углом поворота плоскости поляризации поляризованного света, проходящего через раствор, и концентрацией оптически активного вещества в растворе.

Теоретической основой поляриметрии является закон Био (16.45).

Для растворов веществ, оптическая активность которых обусловлена молекулярным строением, удельное вращение зависит от концентрации раствора c , и эту зависимость можно представить в виде степенного ряда. Например, для сахарозы

$$\alpha_D^{20} = 66.56 + 8 \cdot 10^{-4} c - 2 \cdot 10^{-4} c^2 \quad (16.46)$$

Поляриметрию применяют для изучения гидролиза сахарозы под влиянием кислоты:



Удельное вращение плоскости поляризации в процессе гидролиза изменяется от $\alpha = +65.6^\circ$ до $\alpha = -20.2^\circ = 1/2 (+52.5^\circ - 93.0^\circ)$, что позволяет по изменению α исследуемого раствора определять содержание сахарозы.

В производстве антибиотиков поляриметрию применяют для определения пенициллина и фермента пенициллиназы при их совместном присутствии. Фермент пенициллиназы разрушает пенициллин и тем самым уменьшает оптическую активность раствора.

В фармацевтическом производстве поляриметрию используют для идентификации ряда лекарственных средств. Например, камфора, выделенная из камфорного базилика, дает правовращающий раствор в спирте с удельным вращением плоскости поляризации $+8.6^\circ$. Камфора, выделенная из полыни, дает левовращающий раствор с удельным вращением -8.6° . Синтетическая камфора не вращает плоскость поляризации.

Вопросы для самопроверки

1. Охарактеризуйте шкалу электромагнитных волн.
2. В чем заключаются особенности атомных и молекулярных спектров?
3. Какие методы молекулярной спектроскопии вы знаете?
4. На чем основан фотометрический анализ?
5. Что такое «область отпечатков пальцев»?

6. Как классифицируют колебания атомов в молекуле?
7. Какие особенности имеются у спектров КР? Каков механизм их возникновения?
8. Объясните сущность ЭПР и ЯМР. Для каких целей используют эти явления?
9. Какая связь называется полярной?
10. Что называется диэлектрической проницаемостью вещества?
11. Что такое показатель преломления?
12. Для решения каких задач применяют рефрактометрию?
13. Какой свет называется поляризованным?
14. Что такое удельное вращение и молекулярное вращение

ГЛАВА 17. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика является разделом физической химии, занимающимся изучением скоростей и механизмов протекания реакций. Изучение механизма подразумевает выявление и детальное описание всех элементарных стадий реакции. Чтобы выявить механизм реакции, исследуют влияние концентрации исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов, температуры, природы растворителя, концентрации электролита и т.д. на скорость реакции. На основе исследований строят гипотетическую схему, позволяющую объяснить всю совокупность известных экспериментальных фактов и позволяющую целенаправленно влиять на ту или иную химическую реакцию, осуществлять производительный синтез химических веществ.

Большое значение имеет кинетика и для фармации. Действие различных лекарственных веществ обуславливается в значительной степени скоростью реакций, происходящих в организме. При хранении лекарственных форм могут протекать различные реакции, скорость которых определяет срок годности лекарств.

Химическая кинетика включает в себя два раздела: формальную кинетику - учение о математическом описании реакций и молекулярную кинетику - учение о механизмах протекания химических реакций.

§17.1. Скорость реакции

Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется *элементарной*. Пусть такая реакция протекает в закрытой системе:



Чтобы иметь возможность количественно оценивать глубину протекания реакции, вводят величину *степень превращения* ζ . Степень превращения (или глубиной протекания реакции) ζ называется величина, определяемая уравнением:

$$n_i = n_0 + \nu_i \zeta \quad (17.2)$$

где n_0 - начальное количество реагирующего вещества; n_i - количество вещества в какой-то момент времени от начала реакции.

Тогда элементарное количество прореагировавшего вещества можно выразить как

$$dn_i = \nu_i d\zeta \quad (17.3)$$

Скорость химической реакции ν выражается как скорость изменения величины ζ :

$$\nu = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (17.4)$$

Определенная таким образом скорость реакции не зависит от выбора реагента и будет практически одинаковой для разных веществ, участвующих в реакции.

На практике скорость реакции часто выражают через скорость изменения концентрации одного из исходных веществ или продуктов реакции:

Скорость реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

$$\nu_i = - \frac{dc_i}{dt} \quad (17.5)$$

Такое определение скорости пригодно только в том случае, если в системе отсутствуют в заметных количествах промежуточные вещества и если в ходе реакции не изменяется объем системы.

При определении скорости реакции через концентрацию важно указать, по изменению концентрации, какого вещества определяется скорость. Если используется концентрация одного из исходных веществ, перед производной ставится знак минус (как в (17.5)), так как его концентрация с течением времени убывает. Если скорость выражают через концентрацию одного из продуктов реакции, минус не ставится, поскольку концентрация продукта со временем возрастает. Более того,

численные значения скорости реакции, определенной с помощью разных веществ, будут различаться, если не все стехиометрические коэффициенты равны единице. Например, для реакции:



$$-\frac{d[A_1]}{dt} = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{d[A_2]}{dt} \right\} = \frac{d[A_3]}{dt} \quad (17.7)$$

Скорость

реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, концентрации и т.д.

§17.2. Кинетическое уравнение

Зависимость скорости реакции от концентраций исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов определяется *кинетическим уравнением*. Для многих реакций скорость пропорциональна концентрациям исходных веществ, возведенных в целочисленные степени, при условии, что объем реакционной степени не изменяется, а концентрации промежуточных соединений пренебрежимо малы. Тогда:

$$v_i = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots \quad (17.8)$$

Если $n_j = 1$,

реакция называется реакцией первого порядка по реагенту A_j , если $n_j = 2$, реакция называется реакцией второго порядка по реагенту A_j . Суммарный порядок реакции равен сумме показателей степени при концентрациях:

$$n_{\Sigma} = \sum n_i \quad (17.9)$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости*. Константа скорости численно равна скорости химической реакции,

если концентрации реагирующих веществ равны единице. Она зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентрации.

Размерность константы скорости определяется порядком реакции. Из (17.9) следует, что, например, для реакции первого порядка k выражается в с^{-1} , а для реакции второго порядка $\text{с}^{-1}\text{моль}^{-1}\text{л}$.

Важно отметить, что показатели степени n_i в кинетическом уравнении не являются стехиометрическими коэффициентами ν_i уравнения химической реакции, а должны быть определены из экспериментальных измерений скорости реакции.

Не все кинетические уравнения имеют вид (17.8); в них могут входить более сложные функции исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов. Если реакция осуществляется двумя путями, например каталитическим и некаталитическим, то кинетическое уравнение должно включать два слагаемых, соответствующих этим путям. В полном кинетическом уравнении должно содержаться выражение константы равновесия, т.е. в него должны входить положительные и отрицательные члены, так что если скорость реакции принять равной нулю, то получится уравнение для константы равновесия. Однако многие равновесия настолько сдвинуты в сторону образования продуктов, что можно найти только кинетическое уравнение для прямой реакции.

§17.3. Кинетика реакций в статических условиях

Изучение кинетики реакции в статических условиях позволяет установить временные зависимости концентраций, веществ участвующих в реакции; позволяет найти аналитические выражения для характерных величин (константы скорости, периода полупревращения).

Реакции нулевого порядка

Реакции, скорость которых не меняется с изменением концентрации одного или нескольких реагентов, являются примерами реакции нулевого порядка. В них скорость не изменяется с изменением концентрации реагирующих веществ, поскольку она определяется не концентрацией, а некоторыми другими факторами, например интенсивностью света или количеством катализатора. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка, в соответствии с (17.8), имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 \quad (17.10)$$

Его

интегрирование приводит к уравнению:

$$c = -k_0 t + const \quad (17.11)$$

Постоянную интегрирования найдем из начальных условий. При $t = 0$ концентрация вещества равна исходной $c = c_0$. Тогда $const = c_0$ и равенство (17.11) приобретает вид:

$$c = c_0 - k_0 t \quad (17.12)$$

Оно

выражает линейную зависимость концентрации от времени (рис. 17.1) и позволяет найти константу скорости, как тангенс угла наклона этой зависимости $k_0 = tga$.

Из (17.12) следует уравнение:

$$k_0 = \frac{1}{t}(c_0 - c) \quad (17.13)$$

и

размерность константы скорости *моль/л с*.

Из (17.12) можно вычислить *период полупревращения* реакции $t_{1/2}$. Периодом полупревращения называют время, за которое концентрация исходных веществ уменьшается вдвое. С учетом определения из (17.12) получим:

$$c_0/2 = c_0 - k_0 t_{1/2} \quad (17.14)$$

$$t_{1/2} = c_0/(2k_0) \quad (17.15)$$

Период

полупревращения реакций нулевого порядка прямо пропорционален исходной концентрации вещества.

Реакции первого порядка

Кинетическое уравнение для реакции первого порядка

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (17.16)$$

МОЖНО

проинтегрировать после разделения переменных

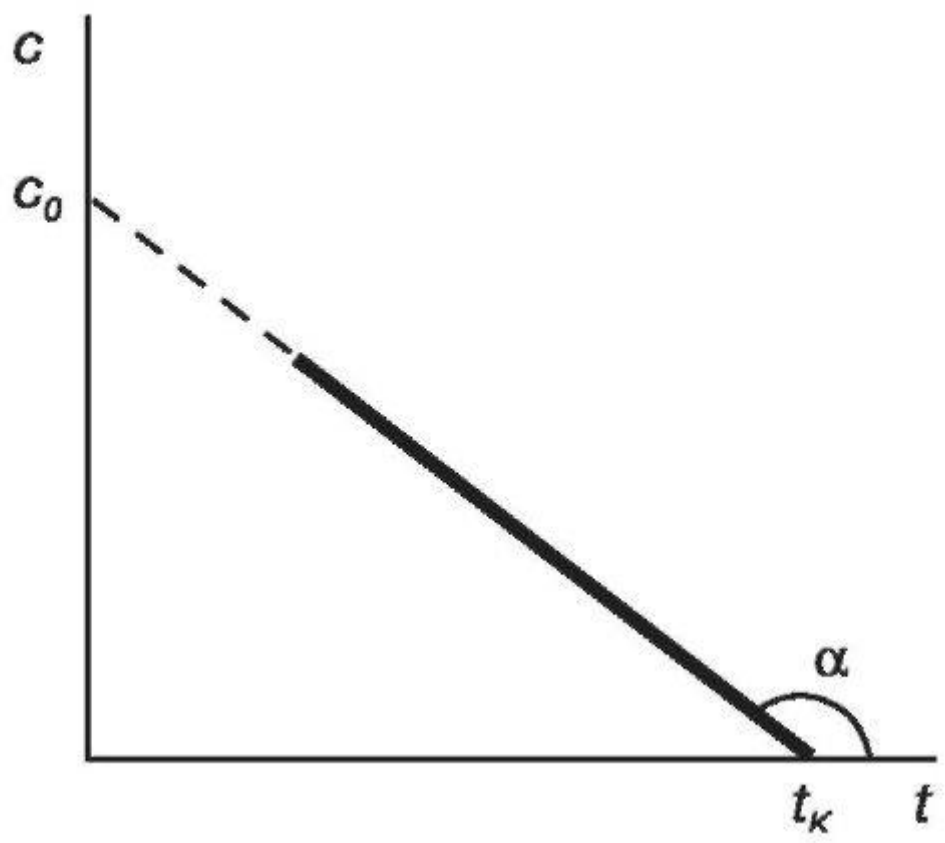


Рис.

17.1. Зависимость концентрации от времени протекания реакций нулевого порядка

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt \quad (17.17)$$

После интегрирования получим:

$$-lnc = k_1 t + const \quad (17.18)$$

Постоянную интегрирования найдем, воспользовавшись начальными условиями. При $t = 0$ концентрация вещества равна исходной $c = c_0$, а $const = -lnc_0$. Тогда

$$\ln c = -k_1 t + \ln c_0 \quad (17.19)$$

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \quad (17.20)$$

и

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (17.21)$$

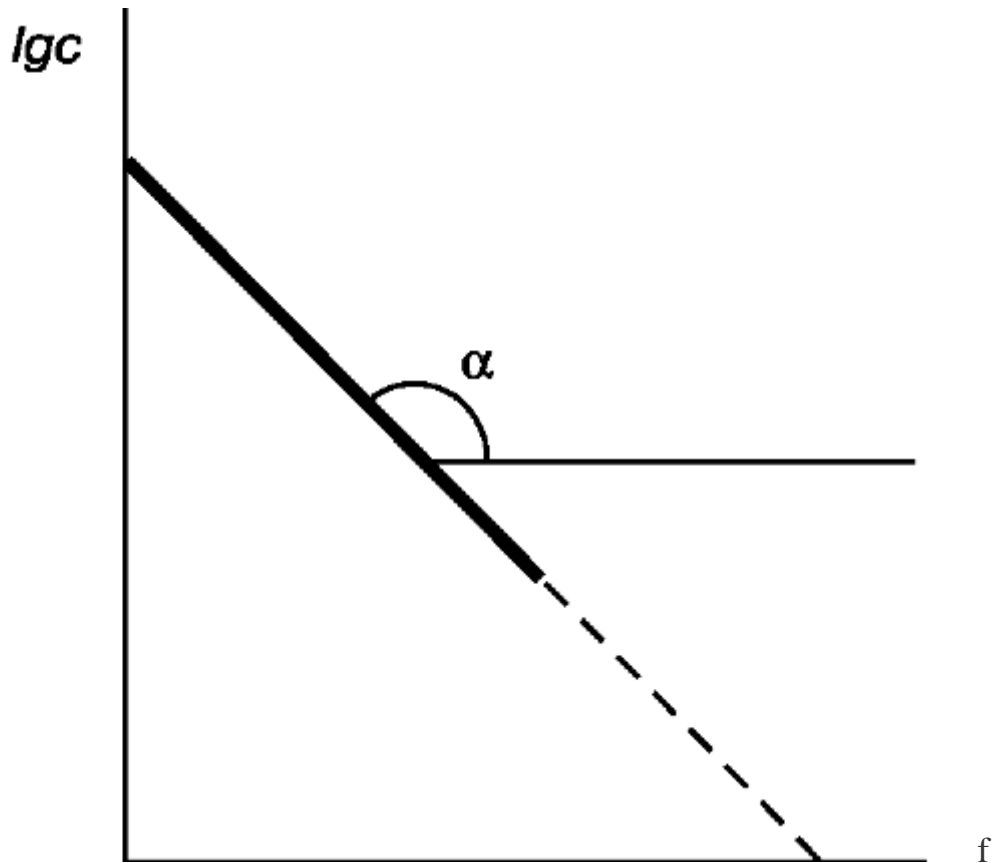


Рис. 17.2. Зависимость логарифма концентрации от времени протекания реакций первого порядка

Если построить график зависимости $\ln c$ от t , то согласно (17.19), получится прямая линия, тангенс угла наклона которой равен константе скорости: $\operatorname{tga} = -k_1$ (рис. 17.2).

Период полупревращения для реакции первого порядка легко найти из (17.19), подставив вместо c концентрацию $c/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2 \quad (17.22)$$

Период полупревращения для реакции первого порядка не зависит от концентрации исходных веществ.

Примером реакции первого порядка является разложение пятиоксида азота. Пятиокись азота разлагается полностью, строго следуя реакции первого порядка. Конечными продуктами являются кислород и смесь четырехоксида и двуоксида азота:



Реакции

второго порядка

Кинетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{II} c_1 c_2 \quad (17.23)$$

где c_1, c_2 — концентрации реагирующих веществ.

Если концентрации реагирующих веществ равны, то

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{II} c^2 \quad (17.24)$$

получим уравнение с разделяющимися переменными:

$$-\frac{dc}{c^2} = k_{II} dt \quad (17.25)$$

из которого после интегрирования следует:

$$\frac{1}{c} = k_{II} t + const \quad (17.26)$$

Постоянную интегрирования найдем, воспользовавшись начальными условиями. При $t = 0$ концентрация вещества равна исходной $c = c_0$, а $const = 1/c_0$. Тогда

$$\frac{1}{c} = k_{II} t + \frac{1}{c_0} \quad (17.27)$$

а

$$k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c \cdot c} \quad (17.28)$$

Примером

реакции второго порядка может служить омыление эфира в щелочном растворе:

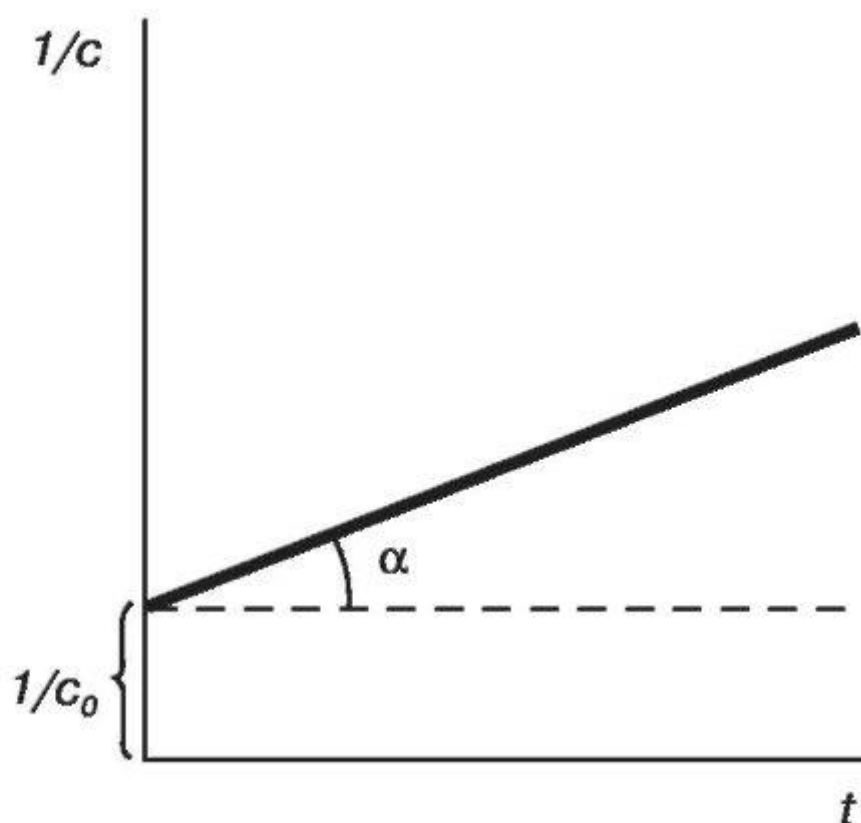
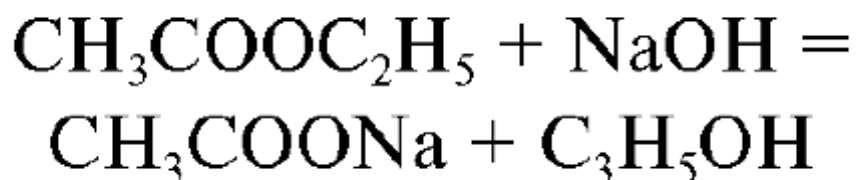


Рис.

17.3. Временная зависимость концентрации для реакции второго порядка



В

соответствии с (17.27), временная зависимость концентрации спрямляется в координатах $1/c - t$. (рис. 17.3). Тангенс угла наклона такого графика равен константе скорости. Период полупревращения легко вычисляется из (17.28):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II}c_0} \quad (17.29)$$

Период

полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ.

§17.4. Методы определения порядка химических реакций

Определение порядка реакции способствует выявлению ее механизма. Различают частный и общий порядок реакции. Порядок по реагенту, характеризующийся изменением концентрации одного из веществ, называют частным порядком. Чтобы определить частный порядок, необходимо создать такие условия, чтобы в процессе реакции изменялась концентрация только данного вещества. Для этого концентрации всех остальных участников реакции должны быть взяты в большом избытке. Сумма частных порядков дает общий порядок реакции.

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

Интегральные методы. *Метод подстановки.* Он заключается в экспериментальном определении концентрации вещества в различные моменты времени. По полученным данным проводят расчет константы скоростей реакции, используя уравнения первого, второго или более высокого порядка ((17.21), (17.28)). Выясняют, по какому из уравнений удалось получить величину, близкую к постоянной, и на этом основании выбирают порядок реакции.

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

Определение порядка по периоду полупревращения. Как известно (см. §17.2), для реакций нулевого порядка период полупревращения прямо пропорционален начальной концентрации реагирующего вещества, первого порядка - не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества, а для реакции второго порядка - обратно пропорционально начальной концентрации. Поэтому для определения порядка реакции достаточно экспериментально определить время полупревращения для нескольких начальных концентраций и установить, какая зависимость существует между ними.

Пример.

Для реакции превращения цианата аммония в мочевины получены $t_{1/2} = 9.45; 18.9; 37.8$ с при $c_0 = 0.20; 0.10; 0.05$ кмоль/м³. Требуется определить порядок реакции.

Решение. Вполне очевидна обратнопропорциональная зависимость между периодом полупревращения и начальной концентрацией: $t_{1/2} \sim 1/c_0$. Следовательно, реакция второго порядка.

Дифференциальные методы. *Метод Вант-Гоффа.* Дифференциальный метод заключается в определении тангенса угла наклона экспериментально полученной логарифмической зависимости скорости реакции от концентрации. Вант-Гофф предположил, что скорость реакции n -го порядка может быть представлена уравнением:

$$v = k \cdot c^n \quad (17.30)$$

которое после логарифмирования принимает вид:

$$\lg v = \lg k + n \lg c \quad (17.31)$$

соответствующий уравнению прямой линии в координатах $\lg v - \lg c$. Тангенс угла наклона такой прямой равен порядку химической реакции. Отрезок, отсекаемый на оси $\lg v$, будет равен $\lg k$.

Этот метод применяют в двух вариантах. В первом варианте скорость реакции определяют как производную dc/dt при разных начальных концентрациях. Проводят касательные к кривым в самом начале реакции (рис. 17.4 а).

Во втором варианте проводят только один опыт, который заключается в снятии кривой зависимости концентрации вещества от времени. Затем для разных моментов времени к кривой проводят касательные и определяют их тангенсы наклона к оси абсцисс (рис. 17.4 б). Результаты, полученные в том и другом варианте, используются для построения логарифмической зависимости скорости реакции от концентрации реагентов (рис. 17.4 в). Порядок реакции, найденный по первому варианту, называют *концентрационным*. Он определен в наиболее простом случае, когда в начале реакции присутствуют в основном исходные вещества. По мере течения реакции образуются промежуточные продукты, которые могут исказить ход реакции. Поэтому порядок реакции, найденный по второму варианту, называют *временным*. Его значение может отличаться от концентрационного порядка. Если временной порядок выше концентрационного, то это означает, что скорость реакции падает быстрее, чем можно было ожидать на основании концентрационного порядка. Сильное падение скорости указывает на то, что реакция ингибируется промежуточными продуктами. Если, наоборот, временной порядок меньше концентрационного, то реакция автокатализируется промежуточными продуктами.

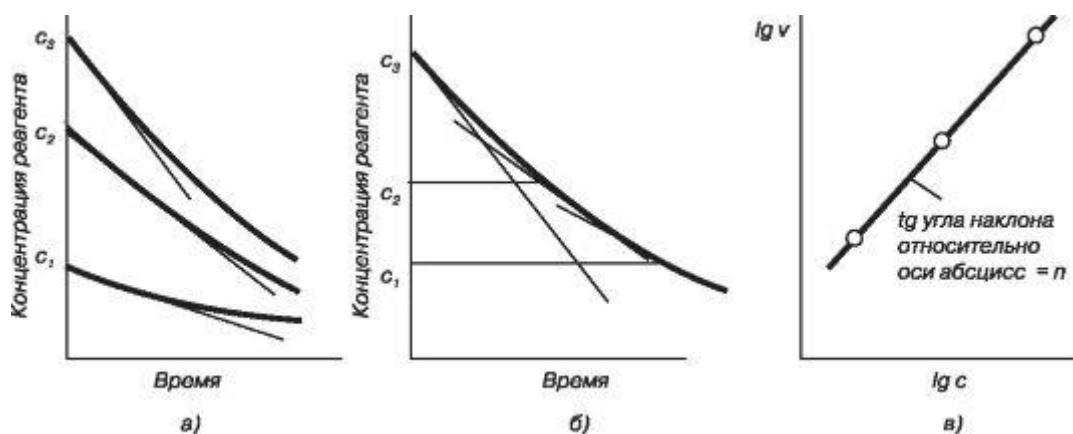


Рис.

17.4. Определение порядка реакции.

- а) - временная зависимость концентрации при различных исходных концентрациях;
- б) - касательные к временной зависимости концентрации в разные моменты времени;
- в) - логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации

§17.5. Сложные реакции

Большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Даже если скорость реакции описывается простым кинетическим уравнением, реакция может состоять из ряда стадий. Одной из задач химической кинетики является определение промежуточных стадий, потому что только таким путем можно понять, как протекает реакция. Отдельные стадии называют *элементарными реакциями*. Совокупность элементарных реакций представляет механизм суммарной реакции.

Реакции, состоящие из двух и более элементарных реакций, называют сложными.

При рассмотрении механизма реакции используют понятие *молекулярности элементарной реакции*. Молекулярностью реакции называется число молекул, непосредственно принимающих участие в элементарной реакции. Отдельные стадии механизма называют *мономолекулярными*, *бимолекулярными* и *тримолекулярными* в зависимости от того, одна, две или три молекулы вступают в реакцию на данной стадии. Для элементарных реакций молекулярность совпадает с их порядком, но по отношению к суммарной реакции эти термины не являются синонимами.

Установить молекулярность реакции можно, только зная ее механизм. Дело в том, что не так просто установить, сколько непосредственно молекул принимают участие в реакции. Например, элементарный акт распада одной молекулы A на две B и C , может произойти только тогда, когда молекула A получит дополнительную энергию сверх той, которой она обладает в основном состоянии. Если реакция протекает в газовой фазе, то эту дополнительную энергию молекула может получить только в результате столкновения с другой молекулой A . Такая элементарная реакция, представляемая схемой $A + A \rightarrow (B + C) + A$, имеет молекулярность равную единице, так как одна из сталкивающихся молекул участвует в процессе только косвенным образом.

Процесс установления механизма реакции в каждом конкретном случае своеобразен и связан со многими экспериментальными ухищрениями и теоретическими идеями.

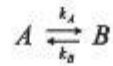
Кинетика сложных реакций зависит от формы связи между простыми реакциями, от соотношения их скоростей и основывается на принципе независимости простых реакций. Согласно этому принципу, если в системе протекают одновременно несколько реакций, то каждая из них независима от других и ее скорость определяется простым кинетическим уравнением.

Обратимые реакции

Реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, называются обратимыми реакциями.

Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций.

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка:



Кинетическое уравнение такой реакции имеет вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = v_A - v_B = -k_A[A] + k_B[B] \quad (17.32)$$

Константа равновесия реакции описывается уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[B]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}} = \frac{[A]_0 - [A]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}} = \frac{k_B}{k_A} \quad (17.33)$$

откуда:

$$[A]_{\text{равн}} = \frac{k_B}{k_A + k_B} [A]_0 \quad (17.34)$$

С учетом полученного результата преобразуем кинетическое уравнение (17.32):

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_A[A] + k_B \{ [A]_0 - [A] \} = k_B[A]_0 - (k_A + k_B)[A] = \\ &= -(k_A + k_B) \left\{ [A] - \frac{k_B}{k_A + k_B} [A]_0 \right\} = -(k_A + k_B) \{ [A] - [A]_{\text{равн}} \} \end{aligned} \quad (17.35)$$

Интегрирование (17.35) дает:

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{\text{равн}}}{[A] - [A]_{\text{равн}}} = (k_A + k_B)t \quad (17.36)$$

Как следует из этого уравнения, в координатах $-\ln\{[A] - [A]_{\text{равн}}\} - t$ должна получиться прямая линия, и $(k_A + k_B)$ можно рассчитать по на-

клону

прямой. Нужно отметить, что скорость приближения к равновесию этой реакции определяется суммой констант скорости прямой и обратной реакций, а не одной лишь константой скорости прямой реакции. Поскольку из уравнения (17.33) можно определить отношение k_A/k_B , то возникает возможность отдельного определения значений k_A и k_B .

Последовательные реакции первого порядка

Последовательные реакции возникают тогда, когда продукт первой реакции становится исходным веществом для дальнейших превращений. Например, две последовательные необратимые реакции изображаются следующей схемой:



Чтобы

найти кинетические кривые последовательности реакций (зависимости

концентрации веществ от времени), необходимо составить и решить кинетические уравнения для каждого из веществ. Для реакции (17.37) кинетические уравнения имеют вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad (17.38)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_A[A] - k_B[B] \quad (17.39)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_B[B] \quad (17.40)$$

Они

образуют систему, содержащую неоднородное дифференциальное уравнение, поэтому ее решение не является тривиальной задачей. Приведем здесь лишь графическое решение при начальной концентрации $[A]_0 = 1$ моль/л и константах скорости $k_A = 0.1$ ч⁻¹ и $k_B = 0.05$ ч⁻¹

(рис. 17.5).

Концентрация вещества A экспоненциально падает со временем. Решение такого кинетического уравнения уже рассматривалось в §17.2.

Концентрация B возрастает от нуля, проходит через максимум и снова падает до нуля. Образование максимума обусловлено конкуренцией двух противоположных процессов. С одной стороны, за счет первой реакции вещество B накапливается, с другой - за счет второй реакции расходуется на образование C . Вначале скорость накопления велика, а скорость расхода мала, так как первая пропорциональна $[A]$, а вторая пропорциональна $[B]$. В результате на кинетической кривой наблюдается рост $[B]$. С течением времени ситуация изменяется. Возрастает скорость превращения B в C (она пропорциональна $[B]$) и уменьшается превращения A в B (пропорционально $[A]$). Расход начинает преобладать над накоплением, и кинетическая кривая для $[B]$ после максимума стремится к нулю, соответствующему полному превращению вещества B в C . Величина максимума зависит от соотношения скоростей реакций. Чем больше отношение k_A/k_B , тем больше максимум на кинетической кривой $[B]$ и тем он ближе к моменту начала реакции. Скорость образования C в любой момент времени пропорциональна концентрации $[B]$ (см. уравнение (17.40)). Поэтому она вначале равна нулю, затем проходит через максимум, когда $[B]$ максимальна, а в конце реакции

снова приближается к нулю. Кинетические кривые подобного типа называют \wedge -образными. На этой кривой имеется «индукционный период», в течение которого не происходит образования вещества *C*. Существование такого периода однозначно указывает на сложный характер реакции. Расчеты показывают, что, чем меньше величина (k_A/k_B) , тем больше индукционный период.

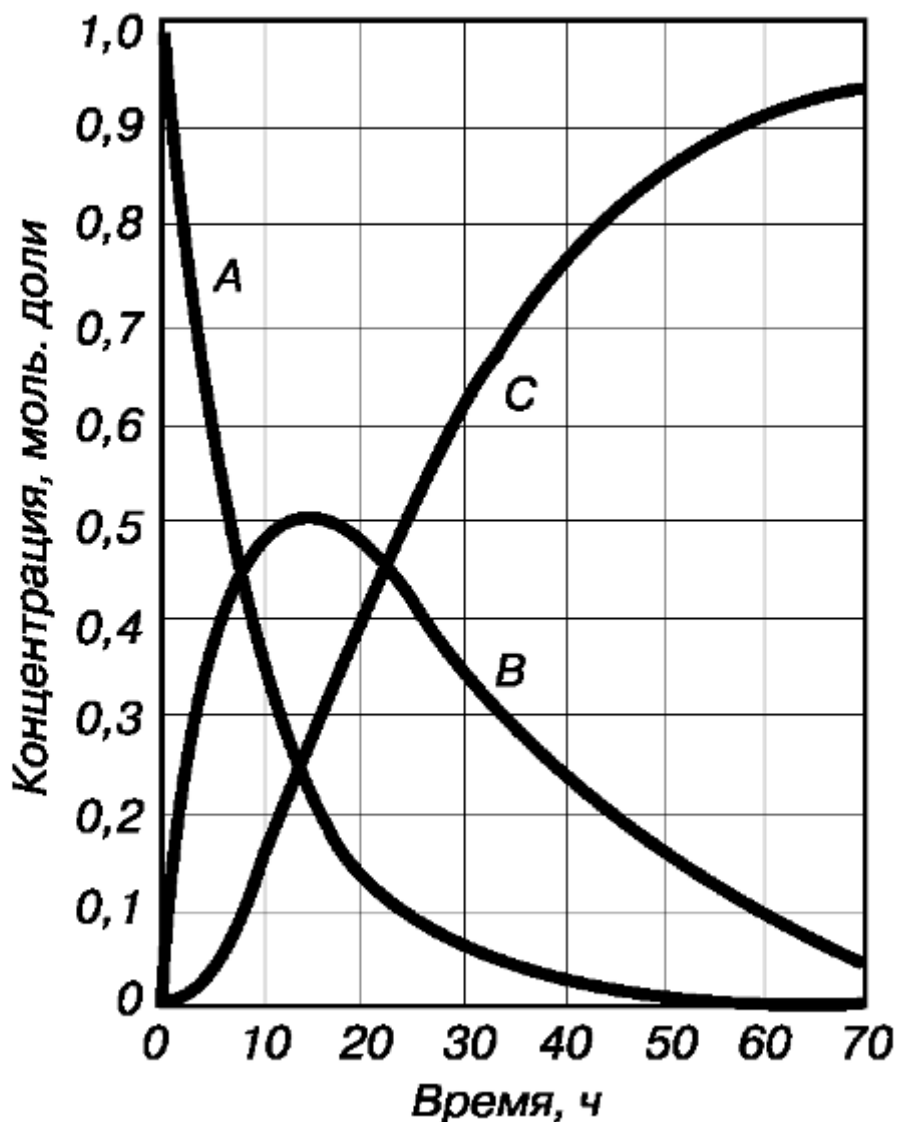
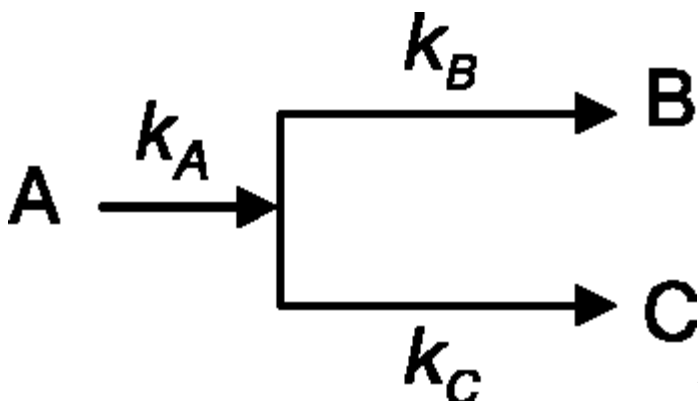


Рис.

17.5. Кинетические кривые для последовательности необратимых реакций первого порядка

Параллельные реакции

Параллельными реакциями называют реакции, в которых исходные вещества одновременно реагируют в нескольких направлениях. Две параллельные реакции первого порядка можно представить следующей схемой:



Полная скорость превращения исходного вещества A равна сумме скоростей двух реакций, и ему соответствует кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A] \quad (17.41)$$

Оно тождественно кинетическому уравнению реакции первого порядка (§17.2) с константой скорости, равной сумме констант составляющих реакций.

Сопряженные реакции

Сопряженными реакциями называют две реакции, в которых одна может протекать только совместно с другой. Например, две реакции $A + B \rightarrow M$ и $A + C \rightarrow D$, в которых вторая протекает лишь совместно с первой.

В таких реакциях вещество B называется индуктором второй реакции, C - акцептором, а общее вещество для обеих реакций A - актором. Примером таких реакций может служить окисление сульфата железа и иодоводорода пероксидом водорода. Сульфат железа окисляется пероксидом независимо от присутствия иодоводорода, но иодоводород пероксидом не окисляется. Однако при совместном окислении сульфата железа он окисляется вместе с ним. В этой реакции H_2O_2 - актор, $FeSO_4$ - индуктор, HI - акцептор.

Во многих сопряженных реакциях индуктор выступает как катализатор, и процесс протекает с образованием нестойких химических соединений. Изучение отношения, в котором актор распределяется между

индуктором и акцептором, позволяет выяснить характер сопряженных реакций.

Н.И. Шилов (1905) разделил сопряженные реакции на три группы:

- 1) концентрация индуктора во времени убывает;

- 2) концентрация индуктора во времени не меняется (каталитические реакции);
- 3) концентрация индуктора во времени возрастает (автокаталитические реакции).

Кинетика сопряженных реакций очень сложна и в данном курсе не рассматривается.

§17.6. Цепные реакции

Цепными реакциями называют химические реакции, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций, с участием свободных радикалов.

Свободные радикалы представляют собой реакционно-способные молекулы (или атомы), имеющие неспаренные электроны. Этот термин не применяется к стабильным частицам типа Fe^{+3} или O_2 , хотя парамагнитные свойства этих частиц указывают на то, что они обладают неспаренными электронами.

К цепным реакциям относятся реакции горения, полимеризации и конденсации, распада ядер, фотохимические реакции и др.

Механизм цепных реакций состоит в том, что свободные радикалы и атомы, характеризующиеся наличием неспаренных электронов, обладают высокой химической активностью. Они легко вступают во взаимодействие с устойчивыми молекулами и приводят к образованию другого радикала. Таким образом, активный центр сохраняется и может вызвать целую цепь реакций.

Для цепных реакций характерны три этапа: зарождение цепи, развитие цепи или ее рост, обрыв цепи.

Зарождение цепи начинается с элементарного химического акта, в результате которого образуется активная частица. Этот процесс требует затрат энергии и может идти при нагреве вещества, при облучении его светом и т.д.

Так при крекинге этана происходит распад его молекулы на метильные радикалы $C_2H_6 - 2CH_3^*$, где индекс «*» означает активную частицу. Получение активных частиц возможно при столкновении молекулы

со стенкой сосуда или на поверхности катализатора. Например, атомарный водород можно получить на поверхности губчатой платины или при добавлении к реакционной смеси малоустойчивых веществ, называемых инициаторами. При

взаимодействии водорода с галогенами в газовой фазе инициатором являются пары натрия:



Развитие цепи представляет собой периодическое повторение стадий реакции с участием активных частиц, называемых звеньями цепи. Длина цепи, т.е. число прореагировавших молекул, приходящихся на одну первоначально активированную молекулу, определяется относительными скоростями реакций продолжения и обрыва цепи.

По особенностям стадии развития цепные реакции делят на *неразветвленные*, когда в процессе развития цепи число активных частиц остается неизменным, и *разветвленные*, когда расход одной активной частицы приводит к образованию большого числа таких частиц. На рис. 17.6. приведена схема разветвленной реакции для случая образования двух частиц из одной.

Возникает вопрос, почему такая реакция прекращается. Обрыв цепи соответствует исчезновению активных частиц. Потеря активности частицами может происходить при адсорбции частиц стенками сосуда, при столкновении двух активных частиц с третьей, называемой ингибитором, которой активные частицы отдают избыточную энергию. Поэтому для цепных реакций характерна зависимость скорости от размеров,

формы и материала реакционного сосуда; от наличия посторонних инертных веществ, от давления или концентрации реагирующих веществ, температуры и других факторов. Скорость цепных реакций определяется скоростью наиболее медленной стадии, т.е. скоростью зарождения цепи. Для неразветвленных цепей, в которых каждая активная частица дает начало одной цепи, остаются справедливыми обычные уравнения химической кинетики.

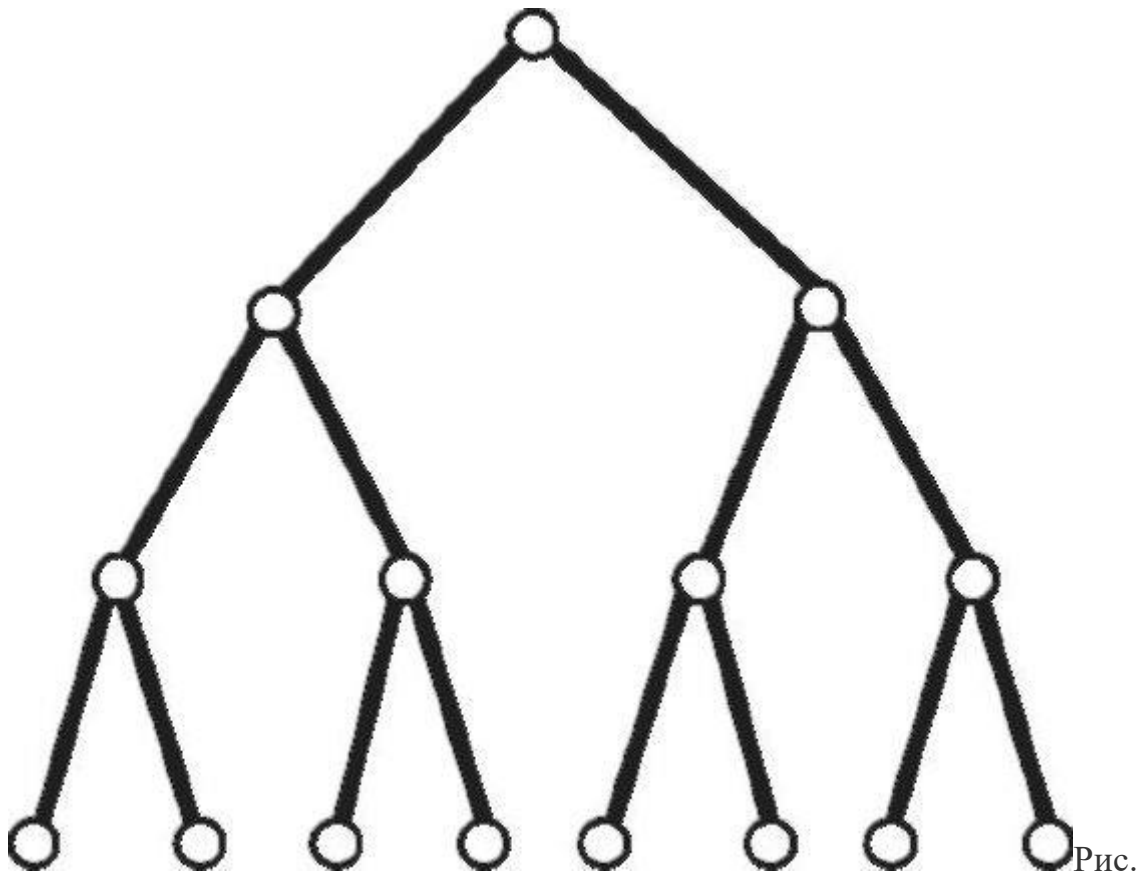


Рис. 17.6. Схема разветвленной реакции для случая образования двух частиц из одной

Разветвленные химические реакции могут протекать по сложному кинетическому закону и не иметь определенного порядка.

В разветвленных химических реакциях радикал может участвовать в трех процессах: продолжении, обрыве и разветвлении цепи. Обрыв приводит к уменьшению числа радикалов, разветвление - к их увеличению.

Используя теорию вероятности, обозначим: δ - вероятность разветвления цепи; β - вероятность обрыва цепи; Q - вероятность продолжения цепи.

Эффективная вероятность обрыва равна $\beta - \delta$, а длина цепи

$$v = \frac{Q}{\beta - \delta}$$

Тогда скорость разветвленной цепной реакции

$$v = v_0 \cdot v = \frac{Q}{\beta - \delta} v_0$$

где v_0 -

скорость зарождения цепи. Это уравнение показывает, что скорость разветвленной химической реакции зависит от соотношения скоростей обрыва и разветвления цепи. Величины δ и β зависят от давления и температуры. Скорость реакции возрастает по мере уменьшения разности $\beta - \delta$ и становится

бесконечно большой при $\delta = \beta$. Если речь идет о газовой смеси, то при $\delta = \beta$ она взрывается.

При изучении кинетики цепных реакций возникает необходимость в разработке методов обнаружения свободных радикалов и оценки их концентрации. Для этих целей применяются химические и физико-химические методы (спектральные, ЭПР, колориметрия и др.).

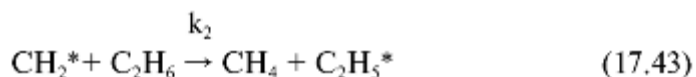
После того как наличие свободных радикалов в реакционной системе доказано, необходимо выписать элементарные реакции, предположительно протекающие в системе, а затем показать, что кинетика всех реакций действительно описывается с помощью этих элементарных реакций.

В качестве примера рассмотрим реакцию термического разложения этана, которую считают реакцией первого порядка. Промежуточными продуктами этой реакции являются атомы водорода, метильные и этильные радикалы. Предположим такой механизм реакции, который включал бы реакции перечисленных радикалов и объяснял подчинение реакции закону первого порядка.

Связь углерод–углерод самая непрочная в молекуле этана. Можно ожидать, что распад начнется с реакции



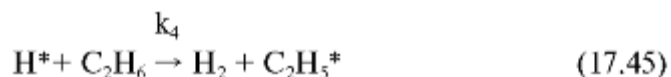
Далее пойдет реакция отрыва атомов водорода от этана метильными радикалами



Образующийся этильный радикал распадается на этилен и атом водорода:



Атомы водорода, как и метильные радикалы, могут отрывать атомы водорода от этана:



Далее записывают реакцию, по которой свободные радикалы уходят из системы. В данном случае может идти процесс



Предложенная схема реакции состоит из пяти элементарных стадий. Реакцию (17.42) называют *иницирующей реакцией*, реакции (17.43)-(17.45) - *реакциями продолжения цепи*, реакцию (17.46) - *реакцией обрыва*.

Чтобы объяснить первый порядок всего процесса, применяют метод стационарных концентраций. Метод основан на предположении, что концентрации свободных радикалов в ходе реакции остаются неизменными. Вначале реакции их концентрации равны нулю, но затем очень быстро они достигают значения, которое в течение некоторого времени остается постоянным. Промежуток времени, соответствующий неизменной концентрации радикалов, называют стационарной стадией реакции. В стационарной стадии скорость реакции остается неизменной и поэтому реакции (17.42)-(17.46) могут быть описаны следующими кинетическими уравнениями:

$$k_1[C_2H_6] - k_2[CH_3^*][C_2H_6] = 0 \quad (17.47)$$

$$k_3[C_2H_5^*] - k_4[H^*][C_2H_6] = 0 \quad (17.48)$$

$$k_2[CH_3^*][C_2H_6] - k_3[C_2H_5^*] - k_4[H^*][C_2H_6] - k_5[C_2H_5^*]^2 = 0 \quad (17.49)$$

В итоге получены три уравнения с тремя неизвестными $[CH_3^*]$, $[H^*]$ и $[C_2H_5^*]$, которые можно однозначно решить. Например, из (17.48) находим

$$[CH_3^*] = \frac{k_1}{k_2}[C_2H_6] \quad (17.50)$$

Сложив (17.48) и (17.49), получаем

$$k_2[CH_3^*][C_2H_6] = k_5[C_2H_5^*]^2 = 0 \quad (17.51)$$

Подставив это выражение в (17.50), получаем равенство

$$k_1[C_2H_6]^2 - k_5[C_2H_5^*]^2 = 0 \quad (17.52)$$

откуда

$$[C_2H_5^*] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{0.5}[C_2H_6] \quad (17.53)$$

Теперь можно записать уравнение для скорости суммарной реакции:

$$v = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_3[C_2H_5^*] = k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{0.5}[C_2H_6] \quad (17.54)$$

Таким образом, выбранная схема реакции действительно приводит к заключению, что реакция подчиняется первому порядку.

§17.7. Фотохимические реакции

Фотохимическими реакциями называют реакции, которые осуществляются под действием видимого или ультрафиолетового света.

В основе фотохимических реакций лежит поглощение света молекулами с образованием реакционно-способных частиц. В любой фотохимической реакции можно выделить первичные процессы и последующие вторичные реакции. Первичные процессы, идущие при поглощении света, сводятся к образованию активных частиц, которые принимают участие в последующих, вторичных реакциях, не требующих освещения для своего протекания и называемых *темновыми*.

В основе фотохимических процессов лежат два закона. Согласно первому, сформулированному И.Ф. Гротгусом (1817), химическое превращение вызывает то излучение, которое поглощается веществом.

Второй закон фотохимии, предложенный А. Эйнштейном (1912), состоит в том, что каждый поглощенный квант света ($h\nu$) вызывает превращение одной молекулы.

$$n_p = n_\phi = \frac{U}{h\nu} \quad (17.55)$$

Здесь $h = 6.6268 \cdot 10^{-34}$ Дж с - постоянная Планка; ν - частота излучения; U - количество поглощенной энергии; n_p - число прореагировавших молекул; n_ϕ - число поглощенных квантов.

Закон (17.55) называют законом фотохимической эквивалентности. Он справедлив лишь для первичных реакций. Число молекул, участвующих в реакции, может сильно отличаться от числа поглощенных квантов.

В 1904 г. Я. Вант-Гофф установил количественную зависимость между количеством вещества и количеством поглощенного света: количество химически измененного вещества пропорционально количеству поглощенной световой энергии.

Количественной характеристикой фотохимической реакции служит квантовый выход γ , который представляет собой отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_\phi} \quad (17.56)$$

Для многих реакций, идущих в растворах, квантовый выход меньше единицы. Понижение квантового выхода вызывается потерей энергии активными частицами при соударениях с молекулами растворителя или вследствие люминесцентного излучения.

На закономерностях фотохимических реакций основан люминесцентный метод анализа. В количественном анализе для идентификации вещества используют спектр люминесцентного излучения, являющегося «паспортом» для каждого соединения (например, салициловая кислота излучает свет темно-синего цвета, кофеин - желтый свет). Количественный анализ использует однозначную

связь между интенсивностью излучения и концентрацией вещества (при малых концентрациях эта связь линейная).

Скорость фотохимической реакции, выраженную числом молекул, вступивших в реакцию за единицу времени, можно выразить через интенсивность света. Для этого из (17.56) найдем:

$$v = \frac{dn_p}{dt} = \gamma \frac{dn_\phi}{dt} \quad (17.57)$$

Воспользуемся законом Бугера–Ламберта–Бера (см. §16.2):

$$I_{np} = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda n_p l} \quad (17.58)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; I_{np} — интенсивность прошедшего света; ε_λ — коэффициент поглощения; l — длина пути света.

Выразим энергию поглощенного света, с использованием этого закона:

$$U = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\varepsilon_\lambda n_p l}) \quad (17.59)$$

После чего с учетом (17.55) получим:

$$dn_\phi = \frac{I_0(1 - e^{-\varepsilon_\lambda n_p l})}{h\nu} \quad (17.60)$$

$$v = \gamma \frac{dn_\phi}{dt} = \gamma \frac{I_0(1 - e^{-\varepsilon_\lambda n_p l})}{h\nu} \quad (17.61)$$

Скорость

фотохимических реакций пропорциональна интенсивности действующего света, растет с ростом концентрации вещества. Она обратно пропорциональна частоте света. Это объясняется тем, что рост частоты увеличивает энергию каждого фотона, но уменьшает их число. Скорость реакции мало зависит от температуры. При увеличении температуры на 10 градусов она изменяется в 1.2-1.5 раза. Малое значение температурного коэффициента скорости объясняется тем, что за счет поглощения света приобретенная энергия в первичных реакциях настолько большая, что повышение температуры не может ее существенно изменить.

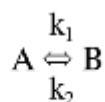
В некоторых случаях фотохимическая реакция может быть вызвана добавлением некоторых веществ. Эти вещества, называемые сенсibilizаторами, поглощают световую энергию, а затем передают ее реагентам, которые непосредственно ее используют на химическую реакцию. Примером такой реакции может служить фотосинтез углеводов из CO_2 и H_2O , осуществляемый растениями. Как установил К.А. Тимерязев (1877),

сенсibilизатором этой реакции является хлорофилл, содержащийся в зеленых частях растений. Хлорофилл, поглощая солнечную энергию, передает ее реагирующим веществам.

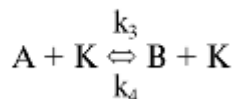
§17.8. Принцип детального равновесия

Принцип детального равновесия гласит: в равновесии для каждой элементарной стадии сложной реакции скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Этот принцип приобретает существенное значение, когда реакция протекает по двум и более путям. Докажем его справедливость «от противного», т.е. предположим, что для некоторого превращения A в B нет ограничений, накладываемых принципом детального равновесия на скорость реакции. И пусть вещество A превращается в B двумя путями. Прямым путем



и каталитическим, с участием катализатора K :



После

установления равновесия, выведем катализатор из зоны реакции. Равновесие нарушится, ведь мы предположили, что скорости пря-

мой и обратной реакций для каждого пути в отдельности не равны между собой. Возникнет самопроизвольная реакция к состоянию нового равновесия, т.е. возникнет источник энергии. Когда новое состояние равновесия будет достигнуто, вновь введем катализатор. Равновесие опять нарушится, стремясь вернуться к равновесию, опять начнется самопроизвольная реакция, а следовательно, вновь появляется источник энергии. Повторяя многократно операцию ввода-вывода катализатора, получим вечный двигатель, который, как известно, запрещен законом сохранения энергии.

Парадокс разрешается, если вспомнить принцип детального равновесия. Согласно ему, скорости прямой и обратной реакций для каждого пути в отдельности должны быть равны при равновесии. Следовательно, при равновесии

$$k_1[A]_{\text{равн}} = k_2[B]_{\text{равн}} \quad (17.62)$$

$$k_3[A]_{\text{равн}} [K] = k_4[B]_{\text{равн}} [K] \quad (17.63)$$

Откуда:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[B]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4} \quad (17.64)$$

Если

кинетическое уравнение реакции включает сумму членов для прямой реакции, что указывает на возможность нескольких путей ее протекания, то принцип детального равновесия требует, чтобы каждый член в выражении для скорости прямой реакции был компенсирован при равновесии соответствующим членом в выражении для скорости обратной реакции.

§17.9. Кинетика гетерогенных процессов

Гетерогенными процессами называют процессы, идущие на поверхности соприкасающихся фаз.

К таким процессам можно отнести реакции окисления металлов кислородом воздуха, процессы разложения вещества на электродах и др.

В фармацевтическом производстве многие процессы являются гетерогенными. Так для получения аминов в процессе синтеза фенамина, фенаcetина, бензамона проводят восстановление водородом альдеги-

дов и кетонов в насыщенном растворе аммиака в присутствии катализатора; галогенопроизводные (хлоракон, оксахзил, diaзепам и др.) получают в присутствии твердого катализатора (железа, никеля, меди и др.).

В системах из одного компонента гетерогенные процессы сводятся к переходу его из одной фазы в другую без изменения химического состава фаз (например, при процессах плавления, испарения, возгонки, кристаллизации и конденсации).

В системах из двух и большего числа компонентов взаимодействие на поверхности раздела фаз приводит к возникновению различия в составах поверхностного и внутреннего состава фаз и, следовательно, к процессу выравнивания их состава. Если этот процесс не ускоряется перемешиванием, а протекает лишь диффузионным путем, то скорость всего процесса в целом определяется именно его скоростью.

Скорость гетерогенных процессов сильно зависит от перемешивания. При перемешивании выравниваются концентрации в большей части объема, но у

самой поверхности раздела фаз всегда остается небольшой слой, не затрагиваемый перемешиванием. Выравнивание концентраций через этот слой происходит диффузионным путем. Если c_0 - концентрация вещества в диффузионном слое, а c - во всем объеме фазы, то скорость диффузии через диффузионный слой будет тем больше, чем больше различие в концентрациях ($c_0 - c$).

Количественно скорость гетерогенного процесса может быть выражена уравнением

$$\frac{dc}{dt} = kS(c_0 - c) \quad (17.65)$$

или

$$v = \frac{dc}{dt} = D \frac{S}{\delta} (c_0 - c) = \beta (c_0 - c) \quad (17.66)$$

Это

уравнение получено А.Н. Шукаревым экспериментально для процесса растворения. Здесь dc/dt - скорость изменения состава в объеме рассматриваемой фазы; k - постоянная, называемая коэффициентом растворения и равная D/δ ; S - величина поверхности соприкосновения данных фаз; D - коэффициент диффузии; δ - толщина диффузионного слоя; β - коэффициент массопередачи.

Это уравнение связано с законами Фика, которые описывают диффузионные процессы.

Первый закон Фика

Масса вещества m , которая продиффундирует за промежуток времени t из одного слоя, где его концентрация c_1 в другой слой, в котором его концентрация c_2 и который расположен от первого на расстоянии Δx , прямо пропорциональна площади поперечного сечения сосуда S , промежутку времени t , разности концентраций Δc и обратно пропорциональна расстоянию между слоями Δx :

$$m = DSt \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right) \quad (17.67)$$

Коэффициент диффузии D зависит главным образом от природы вещества и температуры.

Второй закон Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (17.68)$$

выражает

зависимость концентрации от времени в данной точке. Он получается из первого закона Фика при допущении независимости коэффициента диффузии от концентрации.

Для оценки эффективности возможных путей воздействия на скорость гетерогенных реакций важно знать, какая из стадий является наиболее медленной, определяющей скорость процесса в целом. В одних случаях этой стадией являются процессы диффузии. В этом случае говорят, что процесс лежит в диффузионной области. Так как скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации, то к процессу применимо уравнение реакции первого порядка.

В других случаях наиболее медленной стадией процесса служит химическое взаимодействие на поверхности раздела. В таких случаях говорят, что процесс лежит в кинетической области.

В гетерогенном процессе может быть достигнуто стационарное состояние, характеризующееся тем, что скорость подвода вещества за счет диффузии равна скорости реакции на поверхности раздела фаз, т.е. $v_D = v_p$. Стационарная диффузия описывается первым законом Фика. Принимая, что химическая реакция идет по первому порядку, с учетом (17.16) и (17.66) получим

$$k_1 c = \beta (c_0 - c) \quad (17.69)$$

откуда

$$c = \frac{\beta}{\beta + k_1} c_0 \quad (17.70)$$

Подставив (17.70) в (17.16), получим уравнение для скорости реакции:

$$v_p = k_1 \frac{\beta}{\beta + k_1} c_0 \quad (17.71)$$

Если $k_1 \gg \beta$, то величиной β в знаменателе можно пренебречь, а скорость реакции будет определяться коэффициентом массопередачи и реакция идет в диффузионном режиме.

$$v_p = \beta c_0 \quad (17.72)$$

Для условия $k_1 \ll \beta$ уравнение (17.71) переходит в

$$v_p = k_1 c_0 \quad (17.73)$$

Реакция в

этом случае протекает в кинетической области. Если большого различия в скоростях стадий нет, то скорость реакции зависит от соотношения скоростей обеих стадий.

В практическом отношении очень существенно, что кинетика гетерогенных процессов сильно зависит от способа их проведения. Скорость процесса увеличивается, если обе фазы непрерывно обновляются и перемещаются одна относительно другой (например, при ректификации, экстракции и т.д.). В настоящее время в промышленности - химической, фармацевтической и др. - получил распространение метод проведения процесса во взвешенном («кипящем») слое. В этом методе взаимодействующий газ подается снизу сквозь слой мелкозернистого материала с такой скоростью, что частицы материала переходят во взвешенное состояние. Находясь в непрерывном движении, они обеспечивают постоянное перемешивание фаз и высокую интенсивность процесса.

§17.10. Влияние температуры на скорость реакции

Скорость химической реакции, как правило, возрастает с повышением температуры. Исключение составляют некоторые реакции третьего порядка. Оценить возрастание скорости реакции с температурой можно воспользовавшись правилом Вант-Гоффа. Согласно правилу повышение температуры на десять градусов у

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = (2 - 4) \quad (17.74)$$

Это правило не выполняется при высоких температурах, когда константа скорости с температурой почти не изменяется.

Правило Вант-Гоффа позволяет быстро определить срок годности лекарственной формы. Повышение температуры увеличивает скорость разложения препарата. Это сокращает время установления срока годности лекарства.

Метод заключается в том, что лекарственную форму выдерживают при повышенной температуре T определенное время t_r , находят количество разложившегося препарата m и пересчитывают на стандартную температуру

хранения 298 К. Считая процесс разложения лекарственной формы реакцией первого порядка, в соответствии с (17.16) выражают скорость при выбранной температуре T и $T = 298$ К:

$$v_T = k_T c_0; \quad v_{298} = k_{298} c_0 \quad (17.75)$$

Откуда:

$$\frac{v_T}{v_{298}} = \frac{k_T}{k_{298}} \quad (17.76)$$

Считая массу разложившегося препарата одинаковой для стандартных и реальных условий хранения, скорости разложения можно выразить равенствами:

$$v_T = \frac{m}{t_T} \quad (17.77)$$

$$v_{298} = \frac{m}{t_{298}} \quad (17.78)$$

Откуда

$$\frac{v_T}{v_{298}} = \frac{k_{298}}{k_T} t_T \quad (17.79)$$

Принимая $T = 298 + 10n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$, а

$$\frac{k_{298+10}}{k_{298}} = 2$$

получают окончательное выражение для срока хранения лекарственной формы при стандартных условиях 298 К:

$$t_{298} = 2^n t_T \quad (17.80) \quad \text{Более}$$

точную зависимость скорости реакции от температуры эмпирически получил Аррениус в 1889 г. Он установил, что если температурный интервал не слишком велик, то константа скорости реакции изменяется с температурой экспоненциально:

$$k_T = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17.81) \quad \text{Здесь } A -$$

предэкспоненциальный множитель, а E_a - энергия активации. Предэкспоненциальный множитель A имеет ту же размерность, что и константа скорости, и для реакции первого порядка обычно выражается в обратных секундах. Поскольку в таких же единицах выражается частота,

величину A иногда называют частотным фактором. Его порядок соответствует величине 10^{-13} с. Смысл энергии активации разъясняется той теорией в рамках которой трактуется уравнение Аррениуса.

Уравнение Аррениуса можно записать в логарифмической форме:

$$\ln k_T = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (17.82)$$

Согласно

ей, график зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры должен представлять собой прямую линию. На рис. 17.7 представлена такая зависимость для реакции разложения N_2O_5 .

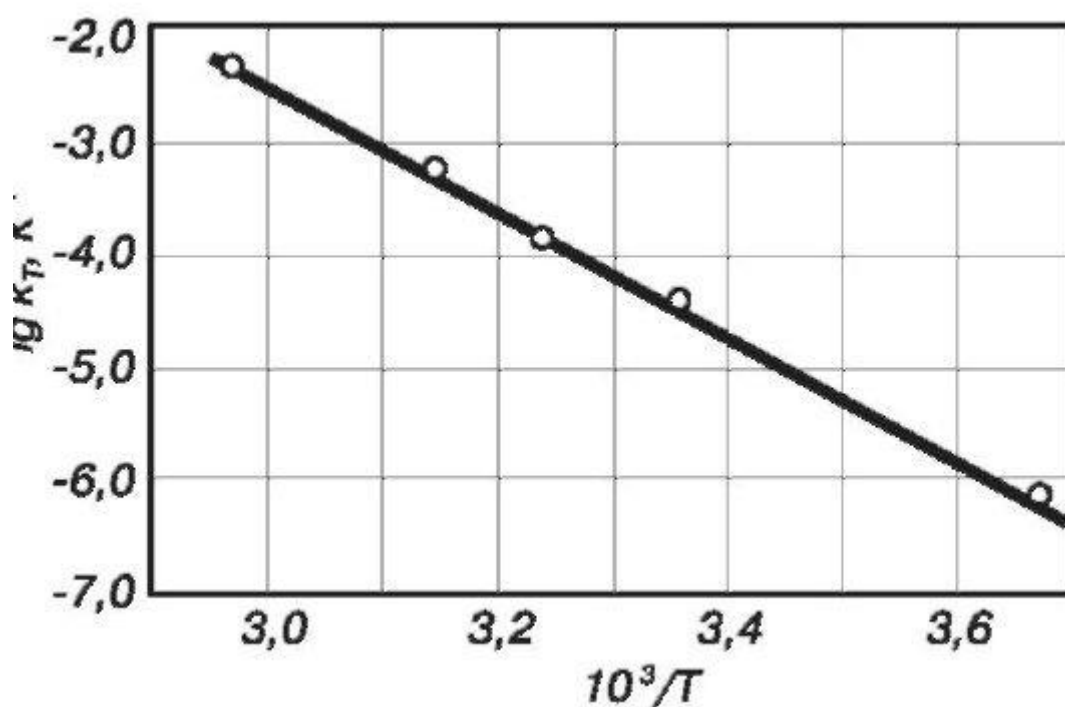


Рис.

17.7. Зависимость $\lg k_T$ от $1/T$ для реакции разложения N_2O_5

Дифференцируя уравнение (17.82) по температуре, получаем

$$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (17.83)$$

Если

кинетическое уравнение для реакции идеальных газов написать через концентрации, то константы скорости прямой k и обратной реакции k' оказываются связаны с константой равновесия K_c соотношением:

$$K_c = \frac{k}{k'} = K_p (RT)^{-\sum v_i} \quad (17.84)$$

Логарифмируя обе части этого уравнения и дифференцируя их по абсолютной температуре, получаем:

$$\ln k - \ln k' = \ln K_p - (\sum v_i)(\ln R + \ln T) \quad (17.85)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{1}{T} \sum v_i \quad (17.86)$$

Разность в левой части уравнения, с учетом (17.83), представляет собой разность энергий активации прямой и обратной реакций, а первое слагаемое справа - уравнение изобары (4.47):

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = E_a - E'_a \quad (17.86)$$

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (17.87)$$

В результате из (17.86) следует уравнение

$$E_a - E'_a = \Delta H - RT \sum v_i \quad (17.88)$$

правая часть которого равна имению внутренней энергии

$$\Delta H - RT \sum v_i = \Delta U \quad (17.89)$$

так как

$$H = U + pV \quad (17.90)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (17.91)$$

$$\Delta Vp = \Delta nRT = RT \sum v_i \quad (17.92)$$

Таким образом, разность энергий активации для прямой и обратной реакций равна изменению внутренней энергии для суммарной реакции:

Для реакции энергетическая схема которой показана на рис. 17.8, обратная реакция В-А является эндотермической (т.е. величина ΔU положительна). Из приведенной схемы можно видеть, что энергия активации для эндотермической реакции должна быть, по крайней мере, не меньше, чем изменение внутренней

энергии AU для суммарной реакции. Вывод (17.93) позволяет дать определение энергии активации: Энергией активации называется минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией реагирующих веществ, который необходим для того, чтобы пошла химическая реакция.

§17.11. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений

В основе теории химической кинетики лежат две теории, применимые как к каталитическим, так и к некаталитическим реакциям. Это - теория активных столкновений (ТАС) и теория активного комплекса (ТАК).

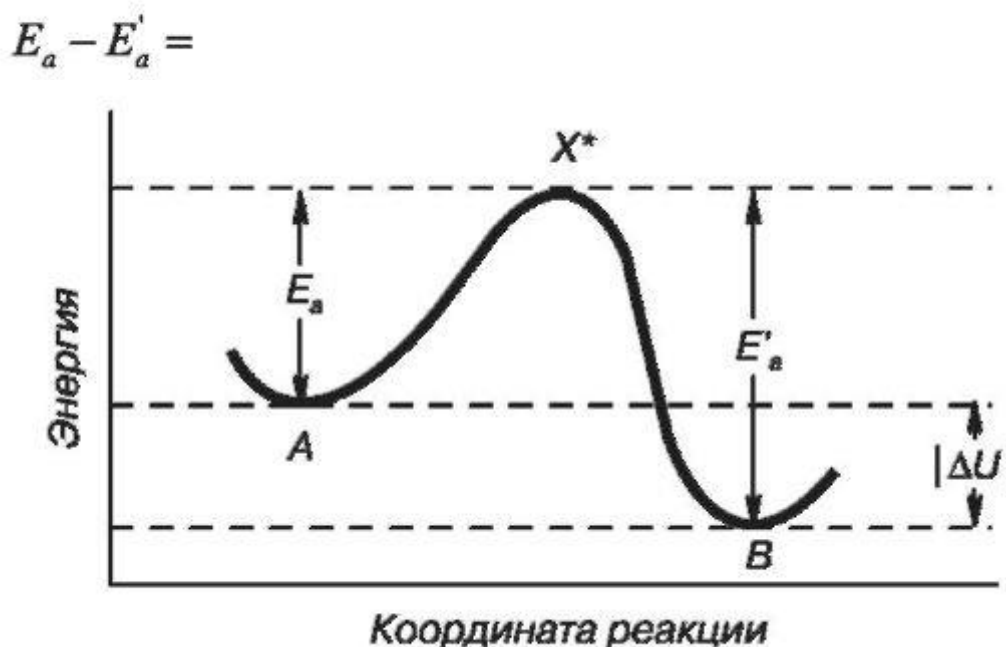


Рис.

17.8. Схематическое изображение процесса активации для элементарной реакции

Теория активных столкновений выведена на базе кинетической модели газов. Динамические задачи, возникающие при рассмотрении реакций в газе теоретически проще, чем для реакций в растворах или на поверхности, но все же достаточно сложны. Рассмотрим основы теории активных столкновений на примере бимолекулярной газовой реакции.

Одна из экспериментальных трудностей при изучении газовых реакций заключается в том, что на них могут оказывать каталитическое действие стенки реакционного сосуда. В общем случае катализатор понижает энергию

активации, и поэтому скорость гетерогенной реакции не так быстро увеличивается с возрастанием температуры, как скорость гомогенной реакции.

Простейшая кинетическая теория газов дает первое приближение к решению задачи теоретического описания скорости химической реакции. Очевидным кажется предположение, что для протекания химической реакции необходимо столкновение молекул. Каждое столкновение в ТАК рассматривается как единичный акт взаимодействия или превращения частиц (молекул, радикалов, ионов, атомов), в результате которого образуются новые частицы продуктов реакции или промежуточных соединений. Константы скорости, рассчитанные из таких соображений для большинства газовых реакций, оказались гораздо больше наблюдаемых в эксперименте. Поэтому предположили, что не всякое столкновение приводит к взаимодействию. Столкновение может быть неэффективным (т.е. не приводит к химическому изменению) по двум причинам: 1) столкновение недостаточно энергично, чтобы обеспечить активацию молекул; 2) сталкивающиеся молекулы ориентированы так, что они не могут реагировать друг с другом.

Для эффективного столкновения частицы должны сблизиться на расстояние, при котором электроны и атомы одной молекулы попадут в среду действия электрических сил притяжения другой или других молекул. Но притяжению предшествует отталкивание (все атомы окружены «атмосферой» из отрицательных зарядов). Следовательно, эффективно могут столкнуться только те молекулы и атомы, которые имеют достаточно энергии, чтобы преодолеть отталкивание. Кроме того, формирование нового состояния потребует разрушения старого, что, очевидно, также связано с энергетическими затратами. Наличие у молекулы большой энергии поступательного движения еще не делает ее неустойчивой. Но если при столкновении эта энергия переходит во внутреннюю энергию движения отдельных частей молеку-

лы, то такое столкновение может привести к активации молекулы. Энергией, вызывающей реакцию, является не полная кинетическая энергия двух сталкивающихся молекул, а та часть кинетической энергии с которой молекулы «вдавливаются» друг в друга. Если предположить, что эта часть энергии, для эффективного столкновения должна быть больше некоторого минимального значения E_0 , то можно показать, что доля столкновений, для которых указанная компонента пре-

вышает E_0 , определяется множителем Больцмана

$$e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

Таким образом, согласно ТАС, константа скорости реакций второго порядка должна выражаться произведением числа столкновений z и больцмановского множителя. Число столкновений пропорционально $T^{1/2}$, вынесем этот множитель за пределы произведения и добавим к нему стерический фактор p , учитывающий необходимость определенной ориентации молекул для того, чтобы могла произойти химическая реакция. В результате получим

$$k = p \cdot T^{1/2} \cdot z \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (17.94)$$

Множитель $T^{1/2}$ приводит к тому, что температурная зависимость константы скорости отличается от уравнения Аррениуса. Поскольку энергия активации по Аррениусу рассчитывается как тангенс угла наклона логарифмической зависимости скорости реакции от обратной температуры, то проделав то же самое с уравнением (17.94) (логарифмируя и дифференцируя по $1/T$), получим:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{2} \quad (17.95)$$

Если $E_a \gg$

RT , то различие между энергией активации по Аррениусу E_a и пороговым значением E_0 , несущественно. Тем не менее теорию активных столкновений нельзя считать вполне удовлетворительной, потому что она не позволяет рассчитать ни пороговую энергию, ни стерический фактор.

4) В начальном состоянии реагирующие объекты находятся в равновесии с активированными комплексами, несмотря на то, что комплексы M^{++} не образуют равновесных состояний.

5) Активированный комплекс обладает всеми свойствами обычной равновесной конфигурации, за исключением того, что у него нет степени свободы, отвечающей колебательному движению по пути реакции. Колебание в сторону пути реакции рассматривается как вступление в реакцию.

Исходя из вышеизложенных положений, выведем уравнение Эйринга для бимолекулярной реакции, протекающей через образование активированного комплекса M^{++} :



Активированный комплекс находится как бы в процессе распада на отдельные фрагменты. Одно из внутренних колебаний Эйринг принял за поступательное движение в сторону реакции и предположил, что это колебание с точки зрения классической механики имеет энергию равную:

$$U = kT \quad (17.97)$$

Здесь $k =$

R/N_a - постоянная Больцмана; N_a - число Авогадро.

В классической теории принято, что энергия равномерно распределяется по степеням свободы, т.е. на каждую степень свободы соотносят энергию равную ($kT/2$). Поскольку колебательное движение связано с изменением как потенциальной, так и кинетической энергии, то на одну колебательную степень свободы отводится в два раза большее значение энергии, т.е. kT .

В квантовой теории показано, что энергия молекулярного колебания равна $h\nu$, где h - постоянная Планка; ν - частота колебаний. Следовательно

$$kT = h\nu \quad (17.98)$$

Частота

колебательного движения ν , согласно предположению Эйринга, принимается равной скорости, с которой активированный комплекс движется через потенциальный барьер, поэтому скорость реакции это есть скорость прохождения комплекса через барьер, умноженная на концентрацию активированного комплекса:

$$\nu = -\frac{d[A]}{dt} = \kappa \cdot \nu \cdot [M^{++}] = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot [M^{++}] \quad (17.99)$$

В (17.99)

введен трансмиссионный коэффициент κ , который представляет собой вероятность того, что молекула, прошедшая через потенциальный барьер, продолжит свой путь вперед, а не возвратится назад. При расчетах обычно полагают $\kappa = 1$.

Поскольку в теории Эйринга принимается, что активированные комплексы находятся в равновесии с исходными веществами, то для расчетов можно использовать методы термодинамики и статистической механики, а значит, закон действующих масс:

$$\frac{[M^{++}]}{[A] \cdot [B]} = K^{++} \quad (17.100)$$

и уравнение изотермы:

$$\Delta G^{++} = \Delta G^{++0} + kT \ln K^{++} \quad (17.101)$$

Подстановка (17.100) в уравнение (17.99) приводит к кинетическому уравнению:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot K^{++} [A] \cdot [B] \quad (17.102)$$

в котором константа скорости соответствует произведению:

$$k = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot K^{++} \quad (17.103)$$

Константу равновесия K^{++} можно выразить из уравнения изотермы (17.101). В равновесии $\Delta G^{++} = 0$ и, следовательно:

$$K^{++} = e^{-\frac{\Delta G^{++0}}{kT}} \quad (17.104)$$

Подстановка (17.104) в (17.103) дает:

$$k = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta G^{++0}}{kT}} \quad (17.105)$$

Здесь ΔG^{++0} - изобарный потенциал реакции, представляющий собой изотермическую работу, необходимую для обратимого перехода конфигурации молекул реагентов, находящихся в стандартном состоянии, в критическое состояние активированного комплекса, находящегося в стандартном состоянии.

С другой стороны, изобарный потенциал ΔG^{++0} связан с термодинамическими характеристиками предполагаемого равновесия уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G^{++0} = \Delta H^{++0} - T\Delta S^{++0} \quad (17.106)$$

Поэтому

уравнение (17.105) можно переписать как

$$k = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot e^{\frac{\Delta S^{++0}}{k}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{++0}}{kT}} \quad (17.107)$$

Это и

есть *фундаментальное уравнение теории Эйринга*. Хотя мы получили его для константы скорости реакции второго порядка, оно является совершенно общим. Более того, в теории термодинамики показано, что теория Эйринга включает в себя ТАС как частный случай.

Из-за множителя T в предэкспоненциальном множителе уравнения Эйринга энтальпия активации оказывается не равной энергии активации в уравнении Аррениуса E_a . Соотношение между ними можно получить, если найти выражение для тангенса угла наклона линии $\ln k - 1/T$. Последовательно логарифмируя и дифференцируя уравнение Эйринга (17.107), можно показать, что

$$E_a = \Delta H^{++0} + RT \quad (17.108)$$

Энтропийный множитель $\exp(AS^{++0}/k)$ в теории Эйринга является аналогом стерического фактора p в теории активных столкновений. Значение энтропии активации AS^{++0} может быть больше, равно или меньше нуля. В зависимости от этого реакции делятся на три группы. При $AS^{++0} \gg 0$ ($p > 1$) реакции быстрые; при $AS^{++0} = 0$ ($p = 1$) реакции нормальные; при $AS^{++0} \ll 0$ ($p < 1$) реакции медленные.

Наличие энтропийного множителя, позволяет объяснить различие в скоростях реакций с близкими энергиями активации. Скорость больше там, где энтропия активации больше. Это же объясняет возможность $p > 1$, что было необъяснимо в ТАС.

При переносе теории, составленной для газовой фазы, на растворы необходимо учесть появление нового объекта - молекул растворителя. Возможно два крайних случая влияния молекул растворителя:

- 1) Молекулы растворителя не участвуют в формировании активированного комплекса, и их роль сводится к дополнительным столкновениям с молекулами веществ, вступающих в химическую реакцию.
- 2) Молекулы растворителя непосредственно участвуют в формировании активированного комплекса.

§17.13. Влияние растворителя на кинетику химической реакции

Последний случай можно отнести к каталитическому действию растворителя и рассматривать его в рамках соответствующих теорий.

Если же имеет место первый случай влияния растворителя, то, как показывает опыт, выводы, полученные для химических реакций в газовой фазе, справедливы и для реакций в растворах. Это имеет объяснение. В основу кинетических теорий положено распределение Больцмана. В случае растворов

молекулы взаимодействующих веществ дополнительно, по сравнению с реакцией в паровой фазе, сталкиваются с молекулами растворителя, а значит, применение к ним распределения Больцмана находит еще более сильное обоснование. Однако при переносе теории на растворы нужно учитывать тот факт, что реакции между одними и теми же исходными веществами в паровой фазе и в растворах могут идти разными путями. Это объясняется способностью веществ, вступающих в реакцию, под влиянием растворителя образовывать другие соединения.

17.14. Влияние ионной силы на скорость реакции

Во всех уравнениях химической кинетики фигурируют концентрации реагирующих веществ. В термодинамике же константа равновесия неидеальной системы выражается через активности. Это обстоятельство необходимо учитывать, если в кинетическое уравнение входит константа равновесия. Правда, при реакциях в газовой фазе и между нейтральными молекулами в растворе в этом нет практической необходимости, но при рассмотрении реакций между заряженными частицами подобное пренебрежение может явиться источником существенных ошибок.

Для константы скорости бимолекулярной реакции



протекающей в растворе, теория активированного комплекса (§17.11) дает:

$$k = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) \cdot \frac{[M^{++}]}{[A][B]} \quad (17.110)$$

Термодинамическая константа равновесия между исходными веществами и активированным комплексом

$$K^{++} = \frac{a_{M^{++}}}{a_A a_B} = \left(\frac{[M^{++}]}{[A][B]} \right) \cdot \frac{f_{M^{++}}}{f_A f_B} \quad (17.111)$$

где f_M, f_A, f_B — коэффициенты активности активированного комплекса, вещества A и вещества B соответственно.

Комбинируя уравнения (17.110) и (17.111), получим уравнение Бренстеда–Бьеррума

$$k = \kappa \frac{kT}{h} K^{++} \frac{f_A f_B}{f_{M^{++}}} = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{M^{++}}} \quad (17.112)$$

для

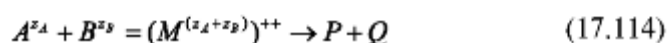
константы скорости реакции, протекающей в любой неидеальной среде. Величина k_0 имеет смысл константы скорости реакции при бесконечном разбавлении, т.е. при $f = 1$.

Для использования уравнения (17.112) в конкретном случае необходимо задаться тем или иным аналитическим выражением для коэффициентов активности. Если в качестве стандартного состояния выбрать бесконечное разведение, теория электролитов дает следующее приближенное соотношение для коэффициентов активности:

$$f = e^{-Az^2 \sqrt{I}} e^{\beta I} \quad (17.113)$$

где A — постоянная, равная для водных растворов при 298 К 0.51; z — заряд иона; I — ионная сила раствора; β — некоторая постоянная, примерно обратно пропорциональная радиусу иона.

Если z_A и z_B — соответствующие заряды реагирующих частиц, то реакция может быть записана в виде:



а подстановка соответствующих значений коэффициентов активности в уравнение Бренстеда–Бьеррума дает

$$\begin{aligned} k &= k_0 e^{\{-0.51[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] \sqrt{I}\}} \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I]} = \\ &= k_0 e^{\{1.02z_A z_B \sqrt{I}\}} \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I]} \end{aligned} \quad (17.115)$$

или

$$\ln k = \ln k_0 + 1.02z_A z_B \sqrt{I} + (\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I \quad (17.116)$$

Рассмотрим два случая. 1. *Взаимодействие между заряженными частицами*

Сумма $(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})$ мала, и для случая взаимодействия между двумя ионами вторым слагаемым в (17.116) можно пренебречь, т.е.

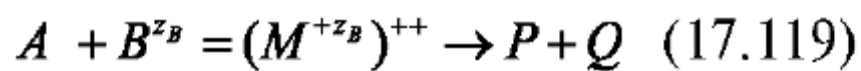
$$\ln k \approx \ln k_0 + 1.02 z_A z_B \sqrt{I} \quad (17.117)$$

Следовательно, логарифм константы скорости согласно теории должен быть линейной функцией корня квадратного из ионной силы, а тангенс угла наклона прямой определяется соотношением зарядов реагирующих частиц. На рис. 17.9 приведены в координатах $\lg(k/k_0) - \sqrt{I}$ опытные данные для шести реакций с разным значением $z_A z_B$. Как видно из рисунков, совпадение теории и опыта вполне удовлетворительное. 2. *Взаимодействие между ионом и нейтральной частицей*

Согласно уравнению (17.113) коэффициент активности для нейтральной молекулы

$$f = e^{\beta I} \quad (17.118)$$

и для реакции



из уравнения (17.115) получаем:

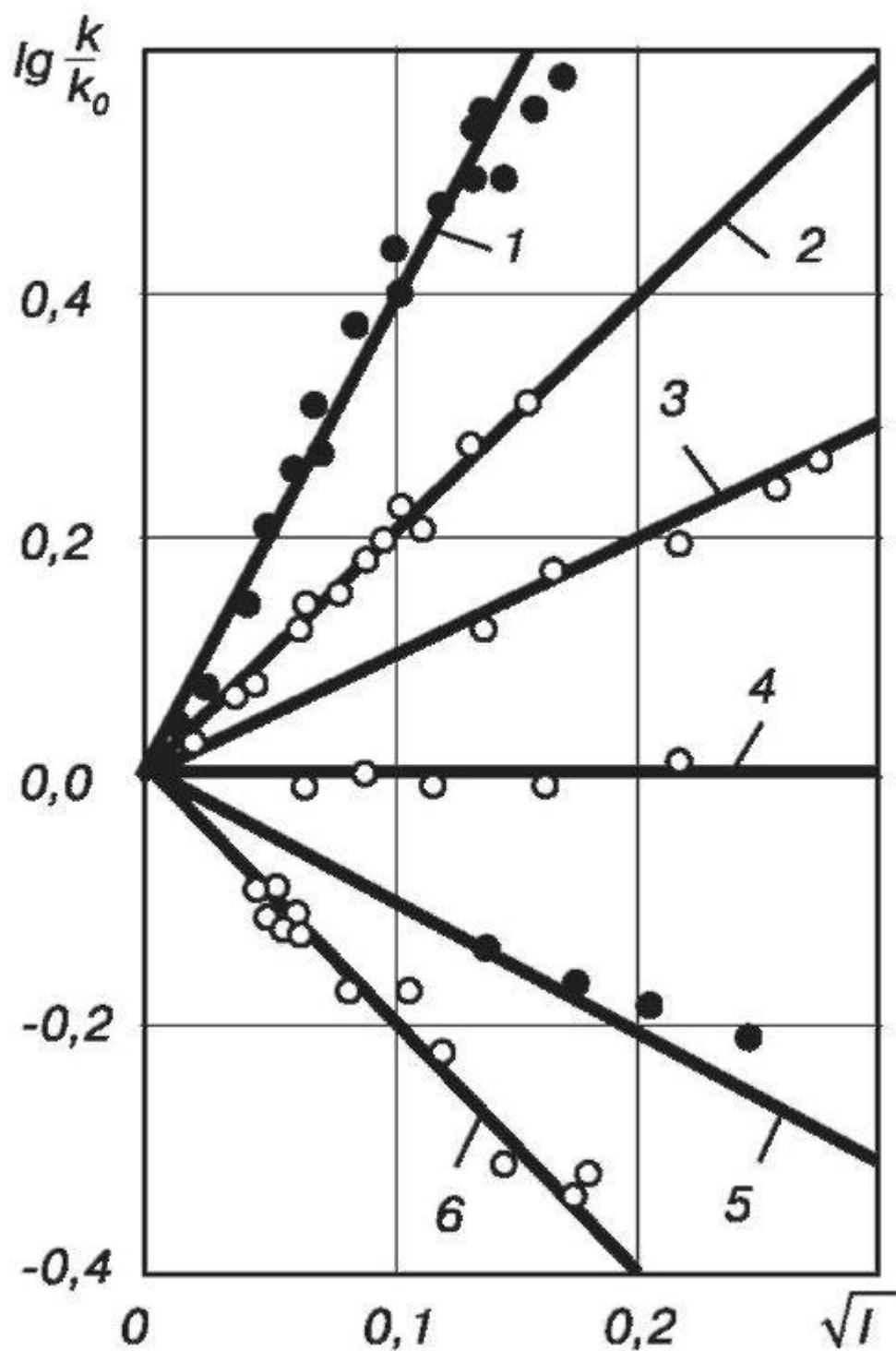
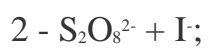
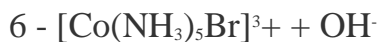


Рис.

17.9. Зависимость константы скорости от ионной силы раствора для реакций между ионами:





$$k = k_0 \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I]} \quad (17.120)$$

Малость суммы $(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})$ позволяет разложить экспоненту в ряд, пренебрегая членами высших степеней для не очень больших значений I :

$$k \approx k_0 [1 + (\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I] \quad (17.121)$$

Следовательно, в разбираемом случае константа скорости должна быть прямо пропорциональна ионной силе. На рис. 17.10 приведены в координатах $k/k_0 - I$ опытные данные для гидролиза этиленацетата, катализируемого раствором HClO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0.1 моль/л в присутствии различных количеств NaCl , KNO_3 , NaSO_4 , $\text{NaSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (k_0 - константа скорости при отсутствии добавок). Хорошая линейная зависимость показывает, что уравнение (17.121) удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами концентраций.

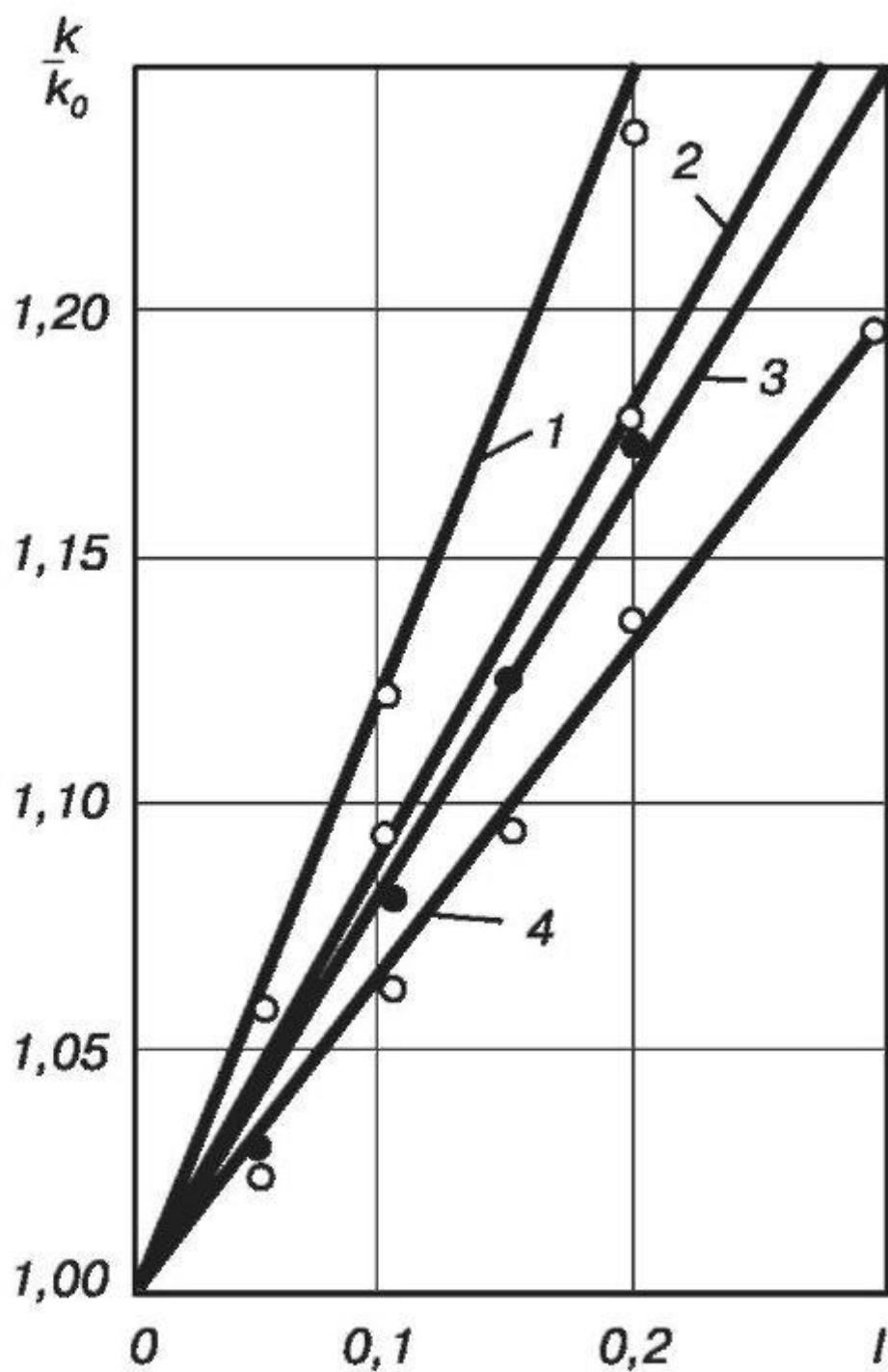


Рис.

17.10. Относительное увеличение константы скорости гидролиза этилацетата в зависимости от ионной силы раствора. Реакция осуществляется в присутствии:

- 1 - NaCl;
- 2 - KNO₃;
- 3 - NaNO₃;
- 4 - NaSO₃C₂H₅

Вопросы для самопроверки

1. Что такое порядок реакции?
2. Что такое молекулярность реакции?
3. Напишите кинетические уравнения для реакций разных порядков.
Какой физический смысл константы скорости реакции?
4. Как зависит скорость реакции от температуры и природы реагирующих веществ?
5. Какие основные предположения теории Эйринга?
6. Что называется энергией активации? Как зависит скорость реакции от энергии активации?
7. Как можно определить энергию активации?
8. Как влияет ионная сила раствора на скорость реакции?

ГЛАВА 18. КАТАЛИЗ

§18.1. Общие положения и закономерности катализа

Катализом называют явление изменения скорости реакции в присутствии катализаторов. Реакции, протекающие с участием катализаторов, называют каталитическими. Вещества, которые увеличивают скорость химической реакции, оставаясь при этом в результате суммарной реакции в неизменном количестве, называются катализаторами.

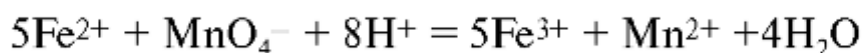
Имеется много различных типов катализаторов и много различных механизмов их действия. Катализатор проходит через циклы, в которых он сначала связывается, затем регенерируется, снова связывается и так многократно. Катализатор дает реакции возможность протекать по другому пути, причем с большей скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора. Скорость может возрастать за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов.

Катализатор одновременно ускоряет и прямую и обратную реакцию, благодаря чему константа равновесия суммарной реакции остается неизменной. Если бы

это было не так, то можно было бы сконструировать вечный двигатель, используя катализатор для регенерации вещества

(см. §17.7).

Катализатором может являться один из продуктов реакции. В этом случае реакцию называют автокаталитической, а само явление - автокатализом. Например, при окислении Fe^{2+} с помощью MnO_4^- :



образующиеся ионы Mn^{2+} катализируют ход реакции.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Наиболее удивительными из них являются реакции с ферментами, катализирующие множество реакций в живых организмах. Катализаторы

широко применяются в промышленности. Производство азотной и серной кислот, аммиака, получение синтетического каучука и т.д. невозможны без каталитических реакций. Катализаторы применяются при производстве лекарственных веществ: фенацетина, гваякола, галогенопроизводных ароматических соединений и др. В качестве катализаторов используют оксид Mn(IV) , Ni , Co , Fe , AlCl_3 , TeCl_3 .

Различают гомогенный и гетерогенный катализ, но для любого из них основные закономерности сводятся к следующему:

1. Катализатор активно участвует в элементарном акте реакции, образуя либо промежуточные соединения с одним из участников реакции, либо активированный комплекс со всеми реагирующими веществами. После каждого элементарного акта он регенерируется и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.
2. Скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.
3. Катализатор обладает избирательностью действия. Он может изменять скорость одной реакции и не влиять на скорость другой.
4. Катализатор дает реакции возможность протекать по другому пути, причем с большей скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора.

Скорость может возрастать за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов. Например, термическое разложение ацетальдегида $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ катализируется

парами йода, что вызывает снижение энергии активации на ~ 55 кДж/моль. Это снижение вызывает увеличение константы скорости примерно в 10 000 раз.

5. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия. Он в одинаковой степени изменяет скорость как прямой и так и обратной реакции.

6. При добавлении некоторых веществ, называемых промоторами, активность катализатора растет; добавление ингибиторов уменьшает скорость реакции.

§18.2. Гомогенный катализ

В гомогенном катализе катализатор представляет собой молекулу или ион, находящиеся в гомогенном растворе. В случае гомогенного ка-

тализа катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу.

Главным предположением теории гомогенного катализа является представление о том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора:



Скорость этой реакции

$$v = k_{II} c_A c_B c_K \quad (18.1)$$

пропорциональна концентрации катализатора, а константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса. Данная реакция может протекать в две стадии:



При этом

возможны два случая. В первом скорость распада комплекса на катализатор и исходный продукт значительно больше скорости второй стадии, в которой образуется конечный продукт. Поэтому концентрация комплексов, называемых при таком типе катализа комплексами Аррениуса, мала. Во втором случае скорость распада комплекса соизмерима со скоростью второй стадии. Концентрация промежуточного комплекса значительна и стационарна. Комплексы такого типа называют комплексами Вант-Гоффа.

Второй случай, как более типичный, рассмотрим более подробно. Так как промежуточное соединение АК находится в равновесии с исходными веществами, то скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций (18.2) должны быть равны. Составив для них кинетические уравнения, получим:

$$k_1 c'_A (c'_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK} \quad (18.4)$$

где $(c'_K - c'_{AK})$ — концентрация катализатора, не вступившего в реакцию; c'_A, c'_{AK} — равновесные концентрации вещества А и промежуточного соединения АК соответственно.

Из (18.4) найдем концентрацию промежуточного соединения:

$$c'_{AK} = \frac{k_1 c'_A c'_K}{k_2 + k_1 c'_A} \quad (18.5)$$

Суммарная скорость всего процесса (v) определяется скоростью самой медленной стадии, в данном случае второй. Тогда

$$v = k_3 c'_{AK} c_B \quad (18.6)$$

Подставив в (18.6) концентрацию промежуточного соединения (18.5), получим:

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_K c_B}{k_2 + k_1 c'_A} \quad (18.7)$$

Уравнение (18.7) указывает на возможность существования двух предельных режимов:

1) $k_1 c'_A \ll k_2$, тогда

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_K c_B}{k_2} \quad (18.8)$$

2) $k_1 c'_A \gg k_2$, тогда

$$v = k_3 c'_K c_B \quad (18.9)$$

В обоих случаях скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, но порядок реакции по исходным веществам различен. В первом случае он равен двум, а во втором - единице. Вне предельных режимов порядок реакции будет дробным.

Примером гомогенного катализа является реакция термического разложения ацетальдегида $\text{CH}_3\text{COH} - \text{CH}_4 + \text{CO}$, катализируемая парами йода. В отсутствие паров йода $E_a = 191.0$ кДж/моль, в их присутствии $E_a = 136.0$ кДж/моль.

Константа скорости возрастает в 10 000 раз. Это происходит потому, что реакция протекает в две стадии:



Энергия активации каждой стадии меньше, чем энергия активации некаталитической реакции.

К гомогенному катализу относятся многие кислотно-основные реакции, реакции комплексообразования, окислительно-восстановительные реакции, многочисленные реакции гидрирования, сульфедирования и др.

§18.3. Кислотный и основной катализ

Кислоты и основания во многих реакциях выполняют функции катализатора, т.е., участвуя в реакции, сами не расходуются (реакции гидролиза, алкилирования, этерификации и др.). Различают три типа кислотно-основного катализа: 1) специфический кислотный (основной) катализ, при котором катализатором служат ионы H^+ или OH^- соответственно; 2) общий кислотный (основной) катализ, который осуществляется любым донором (акцептором) протона; 3) электрофильный (нуклеофильный) катализ, осуществляемый кислотами и основаниями Льюиса.

Константа скорости первого порядка k для реакции в буферном растворе может быть линейной функцией $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, т.е.:

$$k = k_0 + k_1[\text{H}^+] + k_2[\text{OH}^-] + k_3[\text{HA}] + k_4[\text{A}^-] \quad (18.12)$$

В этом выражении k_0 - константа скорости первого порядка при отсутствии всех каталитических ионов: $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, а k_i - каталитические коэффициенты.

Если существенную роль играет только член $k_1[\text{H}^+]$, то говорят, что в реакции проявляется специфический катализ ионами водорода. Если преобладает член $k_3[\text{HA}]$, то говорят, что реакция подвержена действию общего кислотного катализа. Если же преобладает член $k_4[\text{A}^-]$, то говорят, что реакция подвержена действию общего основного катализа.

Для специфического кислотно-основного катализа, когда скорость некаталитической реакции мала ($k_0 = 0$) (18.12), можно представить в логарифмической форме:

$$k = \lg k_1 - pH \text{ (для кислых растворов)} \quad (18.13)$$

$$\lg k = \lg k_2 k_Y + pH \text{ (для щелочных растворов)} \quad (18.14)$$

где $k_Y = c_{H^+} c_{OH^-}$ — ионное произведение воды.

Уравнения

(18.13), (18.14) свидетельствуют, что при специфическом кислотно-основном катализе логарифм константы скорости линейно зависит от рН среды.

Механизм каталитического действия ионов водорода состоит в том, что образуется промежуточное соединение протона и молекулы исходного вещества. За счет этого процесса разрыхляются имеющиеся в исходном веществе химические связи, снижается энергия активации, а далее протонированная форма VH^+ распадается на продукт реакции и катализатор.

§18.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями

Реакции восстановления, гидрирования, окисления, изомеризации, полимеризации в промышленных условиях осуществляются в присутствии катализаторов - комплексных соединений (ионов металлов VIII группы таблицы Менделеева Fe, Co, Ni, Ru, а так же Cu, Fg, Hg, Cr, Mn). Сущность каталитического действия заключается в том, что ионы металлов выступают как доноры или акцепторы электронов. Химическое взаимодействие между реагирующими молекулами, координированными около центрального иона металла, облегчается благодаря поляризации молекул и понижению энергии отдельных связей. Центральный ион металла является мостиком, облегчающими электронные переходы между реагирующими молекулами. Каталитическая активность иона металла зависит от энергии связи иона с участниками реакции. Если энергия связи велика или мала, ион металла проявляет слабую каталитическую активность. В первом случае ионы металла столь прочно связываются с реагирующими молекулами, что выводятся из реакции. Во втором случае реагирующие молекулы не могут вытеснить другие присутствующие в растворе лиганды. Получаются координационно-насыщенные комплексы, которые не являются активными катализаторами. Благодаря широким возможностям в регулировании состава комплексных катализаторов появилась возможность моделирования ряда реакций с участием ферментов, содержащих ионы элементов VIII группы.

§18.5. Ферментативный катализ

Ферменты являются наиболее удивительными катализаторами. С ними связано множество реакций в живых организмах, и поэтому их часто называют биологическими катализаторами. Ферментативный катализ - явление более сложное, чем обычный катализ. Высокая организованность процессов ферментативного катализа определяется особенностью взаимодействия в живом организме, связанной с особым сочетанием молекулярного строения ферментов и субстратов, которыми в ферментативных реакциях называют реагирующие вещества.

Ферменты представляют собой белки, т.е. состоят из аминокислот, связанных пептидными связями. Молекула фермента имеет чередующиеся полярные группы COOH , NH_2 , NH , OH , SH и др., а также гидрофобные группы. Первичная структура фермента обусловлена порядком чередования различных аминокислот. В результате теплового хаотического движения макромолекула фермента изгибается и свертывается в рыхлые клубки. Между отдельными участками полипептидной цепи возникает межмолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию водородных связей. Возникает вторичная структура фермента в форме рыхлой среды. Для каждого фермента вторичная структура вполне определена. В активный каталитический центр фермента входят группы, которые ориентируют молекулы субстрата в определенном положении. Активный центр подобен матрице, в которую может войти молекула только определенного строения. Механизм ферментативного катализа состоит во взаимодействии активных центров фермента с субстратом с образованием фермент-субстратного комплекса, который претерпевает затем несколько превращений, в результате которых появляется продукт реакции. Каждая из промежуточных стадий характеризуется более низкой энергией активации, что способствует быстрому протеканию реакции. Этим объясняется высокая активность ферментов.

Ферменты делят на классы в зависимости от того, какой тип реакции они катализируют: оксидоредуктазы (катализируют окислительно-восстановительные реакции), трансферазы (катализируют перенос химических групп с одного соединения на другое), гидролазы (катализируют реакции гидролиза), лиазы (разрывают различные связи), изомеразы (осуществляют изомерные превращения), лигазы (катализируют реакции синтеза). Как видно, ферменты отличаются специфичностью и избирательностью. Некоторые катализируют целый класс реакций определенного типа, некоторые - только одну реакцию.

В состав многих ферментов входят ионы металлов (металлоферменты). В металлоферментах ионы металла образуют хелатные комплексы, обеспечивающие активную структуру фермента. Металлы с переменной степенью окисления (Fe, Mn, Cu) участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, осуществляя перенос электронов к окислителю. Известно несколько десятков органических соединений, выполняющих функции переноса водорода и электронов. В их состав входят производные витаминов.

Ионы тяжелых металлов (Ag^+ , Hg^+ , Pb^{2+}) могут блокировать активные группы ферментов.

Для оценки действия различных ферментов введено понятие молекулярной активности, которая определяется числом молекул субстрата, превращающихся под действием одной молекулой фермента в одну минуту. Самым активным из известных ферментов является карбоангидраза, молекулярная активность которой составляет ~ 36 млн. молекул в минуту.

Скорость реакции, катализируемой ферментом, прямо пропорциональна концентрации фермента. При низкой концентрации субстрата реакция имеет первый порядок по субстрату. При больших концентрациях скорость реакции остается постоянной, и порядок реакции становится нулевым (фермент полностью насыщается субстратом). Скорость реакции зависит от температуры и кислотности среды.

Ферментативный катализ играет огромную роль во всех проявлениях жизни, где речь идет о живых существах. Для повышения жизнедеятельности организма и улучшения обмена веществ создано много ферментных препаратов, используемых в качестве лекарственных средств. Широкое распространение получили ферментные препараты при нарушениях функции желудочно-кишечного тракта, связанных с недостаточной выработкой пищеварительных ферментов. Так, при некоторых формах гастрита применяются препараты пепсин или панкреатин. Успешно применяются ферменты и в тех случаях, когда необходимо разрушить накопившиеся в большом количестве белковые образования (при ожогах, гнойных ранах, гнойно-воспалительных заболеваниях легких и т.д.). В этих случаях применяются протолитические ферменты, приводящие к быстрому гидролизу белков и способствующие рассасыванию гнойных скоплений. Для лечения ряда инфекционных заболеваний используют препараты лизоцима, которые разрушают оболочку некоторых болезнетворных бактерий. Очень важны ферменты, которые рассасывают тромбы (сгустки крови внутри кровеносных сосудов). Это

плазмин, содержащийся в крови; ферменты поджелудочной железы - трипсин и химотрипсин. На их основе с разными добавками созданы лекарственные ферментные препараты - стрептокиназа, стрептаза и др. применяемые в медицине.

§18.6. Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ осуществляется на поверхности раздела фаз. Первой наблюдаемой гетерогенно-каталитической реакцией была осуществленная Пристли (1778) дегидратация этилового спирта на активной глине:



В первой

половине XIX века гетерогенному катализу было посвящено большое количество работ. Много работ было посвящено теоретическому объяснению каталитического действия твердого тела. В дальнейшем развитие учения шло как по пути накопления экспериментальных данных, разработке способов приготовления катализаторов, открытия и изучения новых каталитических процессов, внедрению катализа в химическую промышленность, так и по пути развития теории гетерогенного катализа. Однако успехи теоретиков были значительно более скромными, чем успехи экспериментаторов. И это не случайно. Хотя принципиальной разницы между каталитическими и некаталитическими процессами нет, и те и другие подчиняются законам химической кинетики, в обоих случаях система реагирующих веществ проходит через некоторое особое активное состояние, в гетерогенных каталитических реакциях наблюдаются специфические особенности. Прежде всего, появляется твердое тело, от свойств которого существенно зависят все явления в целом. Поэтому не случайно, что успехи теории гетерогенного катализа неразрывно связаны с развитием теории твердого тела. Поскольку процесс идет на поверхности, знание строения поверхности катализатора оказывается решающим для развития теории катализа. Отсюда вытекает тесная связь развития теории катализа с развитием экспериментального и теоретического изучения адсорбционных явлений. Сложность гетерогенных процессов, присущая им специфичность, приводят к тому, что теоретические исследования в этой области сегодня еще не завершены. Пока можно говорить о наличии нескольких теоретических концепций, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные факты.

На практике наиболее часто встречаются два типа гетерогенного катализа: 1) процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества - в жидкой; 2) процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества - в газовой. Реакция, как правило, происходит (а в некоторых многостадийных процессах начинается) на границе раздела фаз, т.е. на поверхности твердого тела - катализатора. Гетерогенный процесс можно разделить на пять стадий: 1) транспорт реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия); 2) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора; 3) реакция на поверхности; 4) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора; 5) транспорт продуктов реакции в объем (диффузия).

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей наиболее медленной может быть любая из пяти стадий, а следовательно, и скорость каталитического процесса может лимитироваться любой из них. Для сравнительной оценки активности катализаторов определяющей является скорость реакции на поверхности. Потому в тех случаях, когда важно получить значение активности катализатора, стараются вести процесс таким образом, чтобы скорость определялась второй, так называемой кинетической стадией. Адсорбция и десорбция имеют свои закономерности. Адсорбцией называется процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества на поверхности раздела фаз. Вещество, на поверхности которого идет процесс адсорбции, называют *адсорбентом*. Адсорбирующееся вещество называют *адсорбатом*. В гетерогенном катализе адсорбентом является катализатор, а адсорбатом - молекула реагирующего вещества (субстрата). Адсорбция субстрата на катализаторе может осуществляться за счет сил взаимодействия, возникающих между молекулами (атомами) катализатора, находящимися на поверхности, и молекулами субстрата (физическая адсорбция). Между молекулами (атомами) катализатора и

молекулами реагирующего вещества может протекать химическое взаимодействие (химическая адсорбция или хемосорбция). В результате адсорбции возрастает упорядоченность системы и уменьшается энергия системы и уменьшается энергия активации реакции.

Для гетерогенных процессов особую важность приобретает перемещение вещества из внутреннего объема жидкости или газа к твердой поверхности. Процессы массопереноса подчиняются законам диффузии (см. §17.7).

Вопросы для самопроверки

1. В чем суть гомогенного и гетерогенного катализа?
2. Какие теории гетерогенного катализа вам известны?
3. В чем состоит роль промоторов?
4. Какой катализ называют специфическим кислотно-основным? Какова его сущность?
5. В чем заключается понятие «отравление катализатора»?
6. Какие вещества называются ингибиторами?

ГЛАВА 19. ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Коллоидную химию можно рассматривать в качестве физической химии дисперсных систем и поверхностных явлений (П.А. Ребиндер). Очевидно, поэтому в коллоидной химии выделяют два раздела: учение о поверхностных явлениях и учение о дисперсных системах и их свойствах. В разделе «Поверхностные явления» изучаются поверхностные эффекты и особенности поведения вещества, обусловленные наличием межфазных границ. Вклад поверхности в свойства системы оценивается дисперсностью, т.е. раздробленностью вещества, которая для объектов коллоидной химии составляет величину от чуть больших молекулярных, до видимых невооруженным глазом, т.е. в пределах от 10^{-9} до 10^{-4} м.

Высокая дисперсность характерна для большинства реальных тел. Она характерна не только для систем, содержащих малые частицы, диспергированные в жидкой, твердой или газообразной среде (свободнодисперсные системы), но и для тел, пронизанных тончайшими порами (связнодисперсные), например почвы, адсорбенты, катализаторы, спрессованные порошки и т.д. К дисперсным системам относятся также мембраны, гели и студни, в которых сплошная сетка включает ячейки, заполненные жидкостью или газом. Дисперсные системы являются своеобразной группой гетерогенных объектов, в которых одна или несколько фаз находятся в высокораздробленном состоянии.

Выделение коллоидной химии в отдельную науку обусловлено объектом ее исследований - дисперсными системами, качественно отличающимися от других объектов. Например, коллоидные системы обладают часто более

интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью, чем те же вещества в нераздробленном, однофазном виде. В диспергированном состоянии могут изменяться как химические и физические свойства вещества, так и возникать новые, характерные именно для коллоидных систем свойства, что придает коллоидной химии особую значимость, в том числе и для биологии, медицины и фармации.

В частности, в медицине широко используются такие методы коллоидной химии, как гемодиализ, сорбционная детоксикация, препаративный электрофорез клеток и т.д., а в фармации большинство лекарственных форм являются дисперсными системами (порошки, таблетки, эмульсии, мази, аэрозоли и т.д.) Вопросы рациональной технологии, стабилизации, хранения, повышения эффективности терапевтического действия также неразрывно связаны с уровнем и достижениями химии и физики поверхностных явлений.

Своеобразие свойств коллоидных систем обусловлено влиянием поверхности, размер которой в дисперсных объектах столь велик, что значительная доля всех молекул или атомов оказывается на границе раздела фаз. Поверхностные молекулы являются «особенными» не только по своему положению в несимметричном силовом поле, но и по своему энергетическому состоянию, вносящему своеобразный вклад в свойства.

Наиболее ярко влияние поверхности на свойства проявляется в *наносистемах*, объектах современных нанотехнологий, где доля вещества, находящегося на границе раздела фаз, настолько велика, что именно поверхностные явления становятся доминирующими в определении свойств систем.

Распространенность дисперсных систем в реальном мире вместе с огромными перспективами нанотехнологий на пути создания новых материалов придают изучению коллоидной химии особо важное и принципиальное значение для развития всех областей естествознания.

§19.1. Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение

Границы раздела фаз содержат атомы и молекулы, существенно отличающиеся по свойствам от тех же атомов и молекул внутри фаз. Обычно для них характерно наличие повышенной энергии. Например, для того чтобы разломить яблоко на две части (создать новую поверхность) необходимо затратить энергию. Наличие поверхностной энергии, а ее принято характеризовать

энергией Гиббса, связано с различием во взаимодействии молекул в объеме и на границе раздела фаз.

Рассмотрим наиболее простой случай - однокомпонентную жидкость, граничащую с газом (рис. 19.1). У молекулы А, находящейся в объеме жидкости, благодаря симметрии силового поля, силы сцепле-

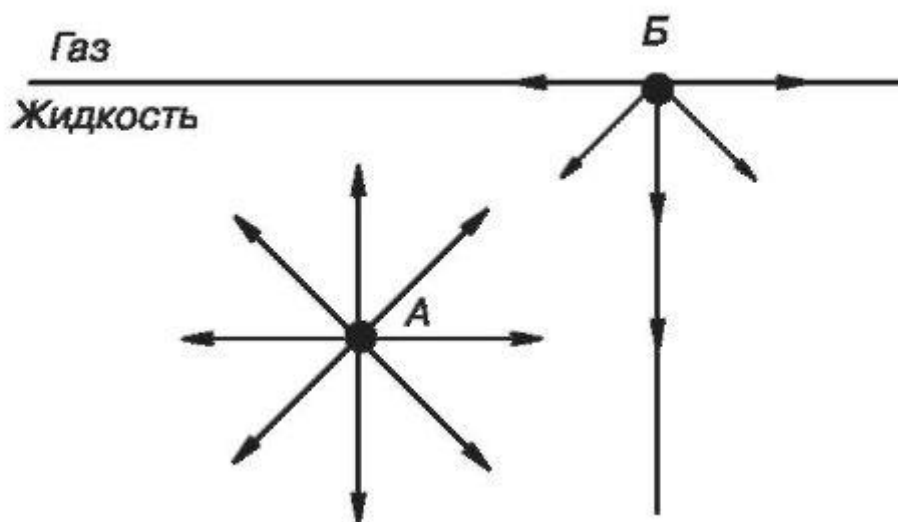


Рис.

19.1. Силы, действующие на молекулу жидкости в объеме и на поверхности. Силы взаимодействия с окружающими молекулами уравниваются друг друга, вследствие чего равнодействующая сил равна нулю. У молекулы Б, расположенной на поверхности раздела жидкость - газ, силы взаимодействия с молекулами жидкой фазы больше, чем с молекулами газа, поэтому равнодействующая направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы.

Силы притяжения втягивают молекулы жидкости в объем, уменьшая площадь поверхности до минимально возможной при данных условиях. Этим объясняется шарообразная форма капель жидкости, находящихся в свободном состоянии в аэрозолях и эмульсиях.

При увеличении площади поверхности молекулы из объемной фазы выводятся в поверхностный слой, и совершается работа dW против межмолекулярных сил сцепления, которая пропорциональна площади вновь образуемой поверхности dS :

$$dW = \sigma dS$$

где σ - поверхностное натяжение, имеющее смысл работы, затрачиваемой на создание единичной поверхности.

Если в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях обратимо совершается работа, то она полностью расходуется на увеличение свободной энергии Гиббса системы, т.е. $dW = dG$, а это значит, что:

$$dG = \sigma dS \quad \text{Свободная}$$

энергия Гиббса системы G представляет сумму объемной G^V и поверхностной составляющих G^S :-

$$G = G^V + G^S = G^V + S g^S \quad (19.3) \quad \text{где } S -$$

площадь поверхности раздела, g^S - поверхностная свободная энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности:

Поэтому из (19.3) с учетом (19.2) следует выражение:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,p} = g^S = \sigma \quad (19.4)$$

позволяющее утверждать, что поверхностное натяжение в однокомпонентной системе представляет собой поверхностную свободную энергию, приходящуюся на единицу площади.

Распространяя результат на многокомпонентные системы, можно записать:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^S}{\partial S}\right)_{T,p,n_i} \quad (19.5)$$

что *поверхностное натяжение*, представляет собой изменение свободной энергии G^S , имеющее место при возрастании площади поверхности на единицу в изобарно-изотермических условиях и при постоянном числе моль всех компонентов.

Поверхностное натяжение является важнейшей энергетической характеристикой любой границы раздела. В системе СИ единицей измерения поверхностного натяжения является Дж/м².

Определим другие термодинамические величины, связанные с поверхностью, - энтальпию h^s и 'энтропию s^s поверхности в расчете на единицу площади. Для этого запишем для них уравнение Гиббса-Гельмгольца:

$$g^s = h^s - T s^s \quad (19.6)$$

и вспомним (§2.9), что

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (19.7)$$

Тогда с учетом (19.4) получим выражения для поверхностной энтропии:

$$\left(\frac{\partial g^s}{\partial T} \right)_P = -s^s \quad (19.8)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = -s^s \quad (19.9)$$

а из (19.6)

для поверхностной энтальпии

$$h^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad (19.20)$$

В физике

поверхностное натяжение иногда рассматривается как сила, действующая в плоскости поверхности на единицу длины контура, ограничивающего эту поверхность и направленная таким образом, чтобы сократить свободную поверхность, до минимальной площади при данном объеме. Продемонстрируем сказанное на примере. Пусть рамка с подвижной «невесомой» перемычкой, длиной l , затянута мыльной пленкой (рис. 19.2.). Согласно определению, она действует на перемычку силой $2/\sigma$ и для того, чтобы перемычка не смещалась к ней, надо приложить F внешнюю силу, уравновешивающую силу поверхностного натяжения:

$$F = 2l\sigma \quad (19.21)$$

Множитель

2 учитывает наличие у жидкой пленки двух поверхностей - передней и задней.

При силовом определении в качестве единицы измерения σ обычно используется Н/м. Энергетическое и силовое значение σ эквивалентны

и их численная величина одинакова в обеих размерностях. Так, для воды при 298 К $\sigma = 0.07197 \text{ Дж/м}^2 = 0.07197 \text{ Н/м}$.

В зависимости от изучаемого явления более наглядным является тот или иной подход к понятию поверхностного натяжения. Например, при рассмотрении адсорбции, поверхностное натяжение удобно рассматривать как работу

образования единицы поверхности, а при смачивании - как силу, действующую на контур единичной длины.

Методы определения поверхностного натяжения на гра-

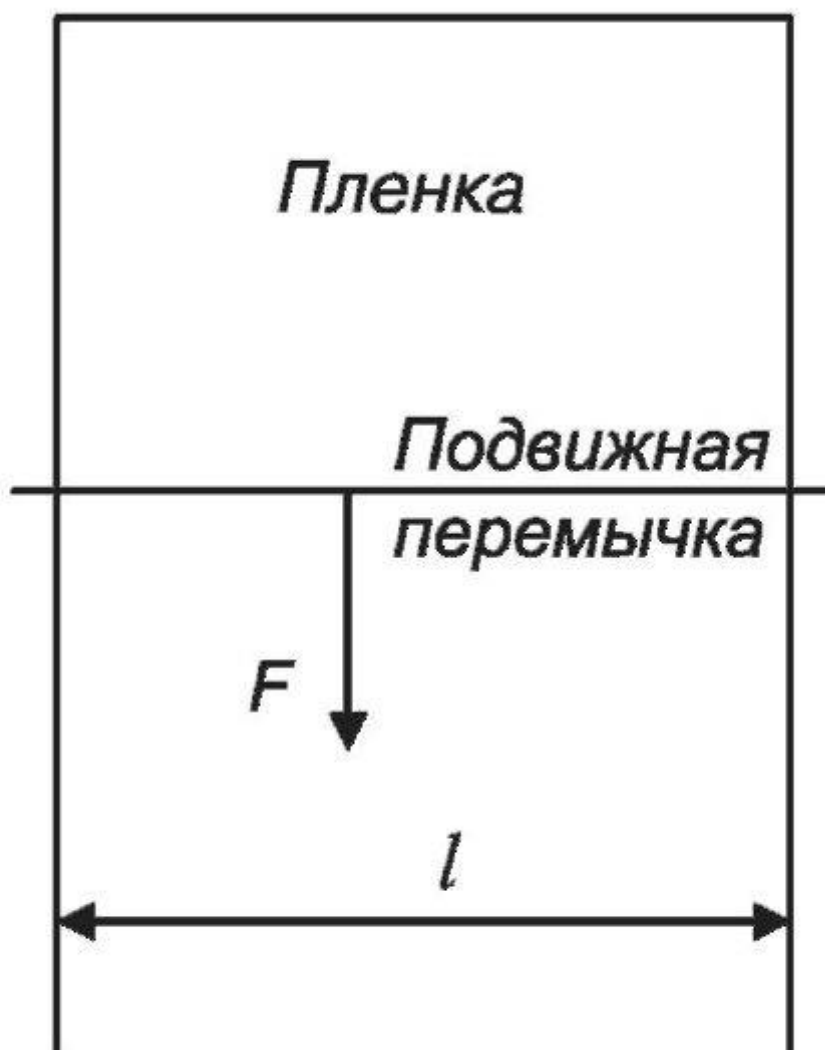


Рис.

19.2.Рамка, затянутая мыльной пленкой

ницах раздела жидкость-газ и жидкость-жидкость обычно используют его силовое понимание, а оценка σ на границе с твердой поверхностью оказывается возможной из анализа энергетических параметров ряда физических явлений, таких как смачивание, адгезия и когезия и т.д.

§19.2 Факторы, влияющие на поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение зависит от температуры, давления, природы граничащих фаз, природы и концентрации растворенных веществ.

Температура. С повышением температуры поверхностное натяжение чистого вещества линейно уменьшается, что объясняется возрастанием среднего

расстояния между молекулами, ведущего к ослаблению межмолекулярных сил. Температурный коэффициент поверхностного натяжения имеет отрицательный знак и постоянную величину ($-d\sigma/dT = const$) (рис. 19.3а), поэтому энтропийное слагаемое $q_s = -T (d\sigma/dT)$ в (19.20) линейно возрастает с увеличением температуры (рис. 19.3б). Поскольку поверхностное натяжение уменьшается, а энтропийный член положителен и возрастает, то согласно (19.20), поверхностная энтальпия h^s больше, чем поверхностное натяжение, и для многих жидкостей не зависит от температуры.

Для воды при 298 К $\sigma = 0.07197$ Дж/м²; $(3\sigma/3T)_p = -1.48 \cdot 10^{-4}$ Дж / (м²К) и поверхностная энтальпия $h^s = 0.1161$ Дж/м². Величина h^s , в соответствии с (19.20), представляет собой уменьшение энтальпии, связанное с исчезновением единицы жидкой поверхности. На измерении теплоты,

выделяющейся при исчезновении жидкой поверхности, основан метод определения площади поверхности дисперсных кристаллических систем.

Для растворов температурная зависимость σ носит более сложный характер из-за влияния температуры на растворимость и адсорбцию растворенного вещества.

Давление. Поверхностное натяжение в системах жид-кость-газ (пар) с возрастанием

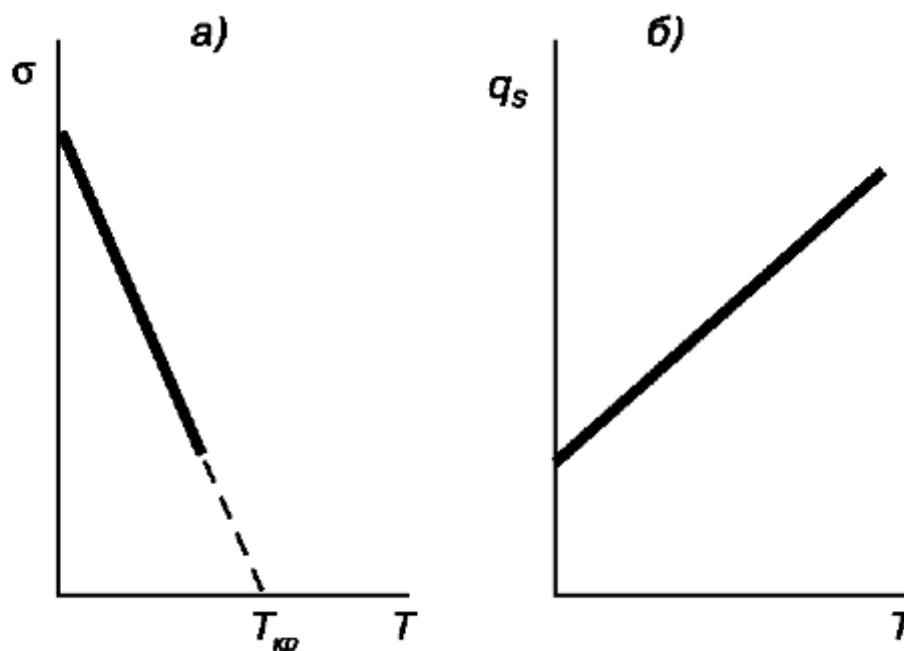


Рис.

19.3. Зависимость поверхностного натяжения (а) и энтропийного слагаемого q_s поверхностной энергии (б) от температуры

давления уменьшается, отражая «сближение свойств» жидкой и паровой фаз.

Природа вещества фаз. Поверхностное натяжение некоторых веществ в значительной мере зависит от полярных свойств контактирующих фаз, связанных со способностью их молекул поляризоваться. Количественной оценкой поляризации является молярная поляризация (§16.9):

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (19.22)$$

где ϵ ,
 ρ и M - диэлектрическая проницаемость, плотность и молярная масса среды соответственно.

Для жидкостей неорганической природы и органических жидкостей с симметричной структурой молекул (бензол, тетрахлорид углерода, предельные углеводороды) поверхностное натяжение существенно зависит от поляризации (рис. 19.4, кривая 1) и служит своеобразной характеристикой их полярных свойств (см. табл. 19.1).

Органические жидкости с асимметричными молекулами (алифатические кислоты, спирты, амины, кетоны) при содержании в цепи более трех атомов углерода имеют одинаковое поверхностное натяжение, практически независимое ни от длины цепи, ни от P (рис. 19.4, кривая 2). Такое поведение является следствием ориентации асимметричных молекул, при которой полярные группы всех молекул поворачиваются в жидкость, а неполярные - в сторону газовой фазы, и вследствие чего для любого гомолога на границе раздела присутствует всегда один и тот же слой - предельный углеводород - газ.

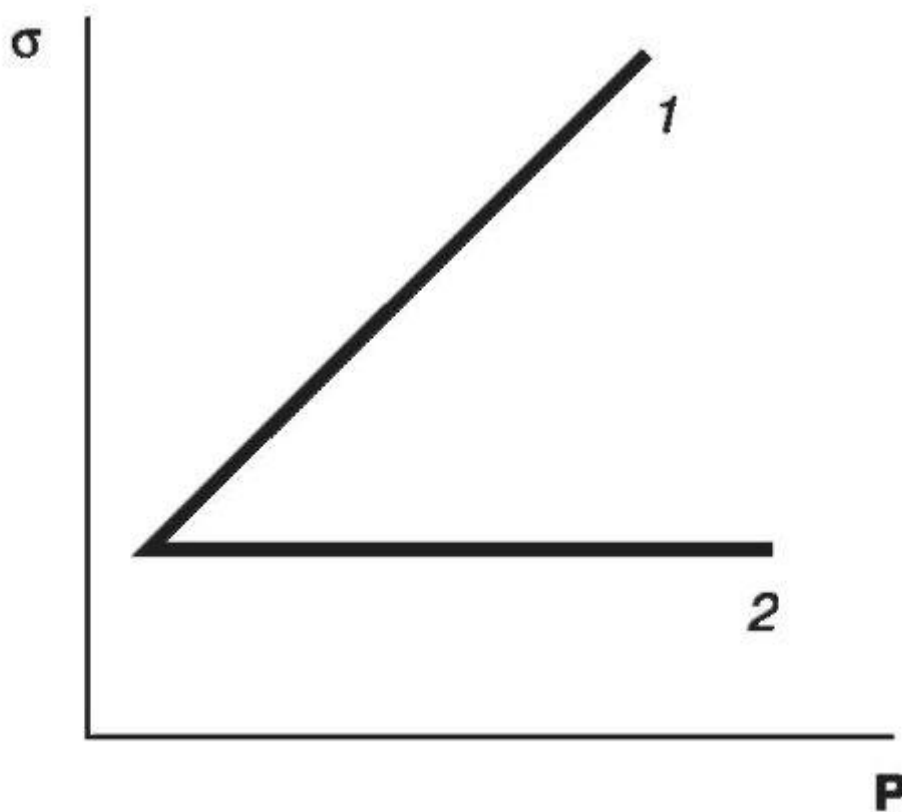


Рис.

19.4. Зависимость поверхностного натяжения от молярной поляризации жидкой фазы в системе жидкость-газ.

1 - жидкости с симметричными молекулами;

2 - жидкости с асимметричными молекулами

Таблица 19.1. Поверхностное натяжение некоторых жидкостей при $T = 293 \text{ K}$

Вещество	$\sigma \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2 \text{ (} T = 293 \text{ K)}$
эфир	17,0
гексан	18,4
ацетон	23,7
бензол	28,9
Сыворотка крови человека (при 38°C)	46,0 - 47,0
вода	72,75
ртуть	471,6

Поверхностное натяжение на межфазной границе принято обозначать с подстрочными индексами. Например, поверхностное натяжение на границе жидкость-жидкость обозначается как $\sigma_{ж1-ж2}$. Межфазное поверхностное натяжение зависит от природы контактирующих фаз и определяется результатом действия силовых полей обеих жидкостей. Для границы жидкость-жидкость действует *правило Т.Н. Антонова*, согласно которому межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{ж1-ж2}$ равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с воздухом (или собственным паром).

$$\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г} \quad (19.23)$$

где $\sigma_{ж1г}, \sigma_{ж2г}$ - поверхностное натяжение на границе жидкости 1, насыщенной жидкостью 2 и жидкости 2, насыщенной жидкостью 1 соответственно.

Для этой же границы действует *правило Ребиндера*:

Чем больше разность полярностей ДР контактирующих фаз, тем больше межфазное поверхностное натяжение на их границе раздела.

Как правило, зависимость $\sigma_{ж1ж2}$ от ДР носит линейный характер (рис. 19.5). С умень-

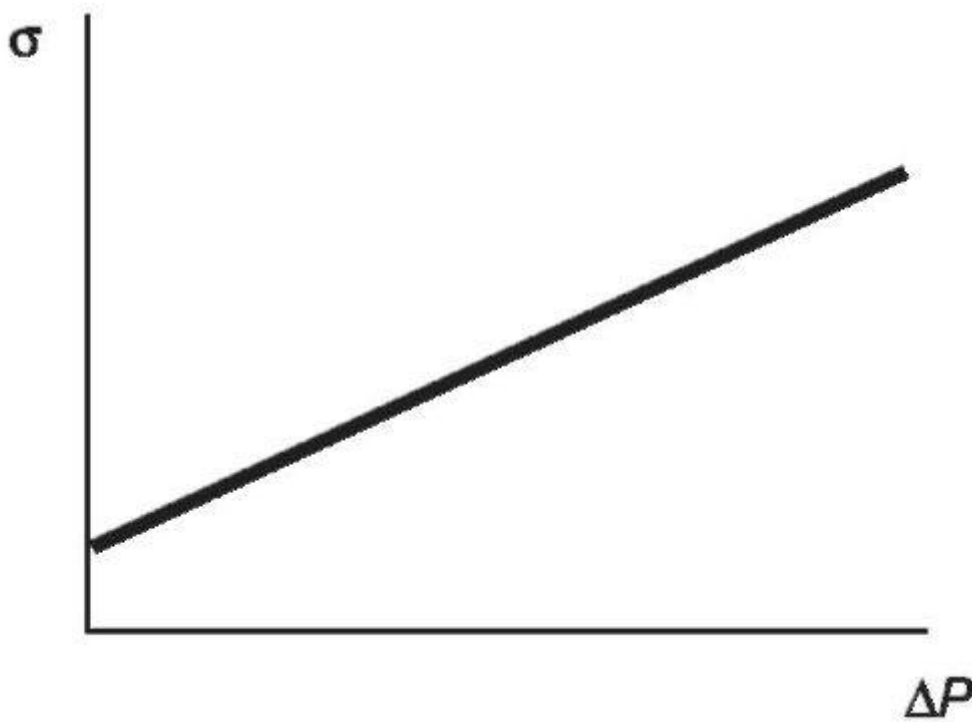


Рис. 19.5. Зависимость поверхностного натяжения от разности полярностей фаз в системе жидкость-жидкость

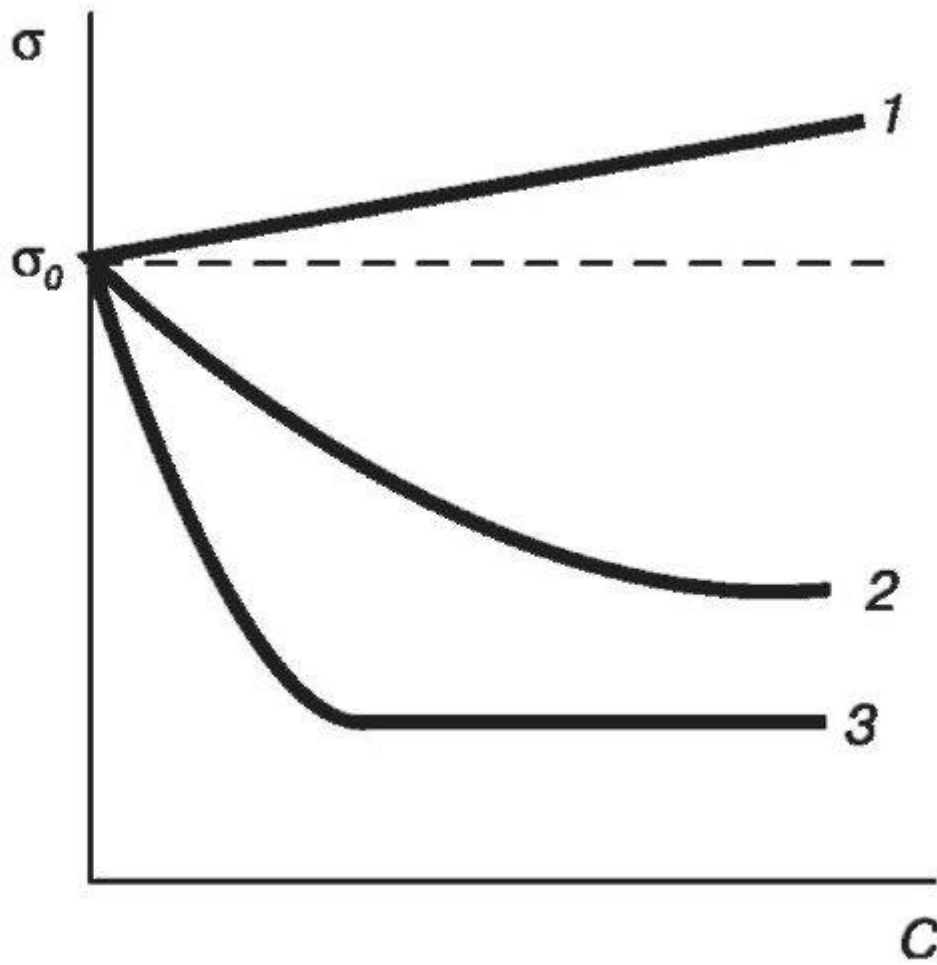


Рис.

19.6. Влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение воды.

1 - поверхностно-инактивного вещества;

2 - раствора полярного органического вещества;

3 - раствора мицеллообразующего поверхностно-активного вещества

пением ΔP происходит сближение свойств граничащих жидкостей. Усиливается межмолекулярное взаимодействие между молекулами разных фаз, вследствие чего взаимная растворимость жидкостей увеличивается и, как следствие, уменьшается $\sigma_{ж1ж2}$.

Поверхностное натяжение растворов обычно отличается от поверхностного натяжения чистых жидкостей и зависит от концентрации растворенного вещества в соответствии с кривой, называемой *изотермой поверхностного натяжения*, характеризующей раствор при $T = const$. Типичные изотермы поверхностного натяжения схематически показаны на рис. 19.6.

§19.3. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

Поверхностное натяжение жидкости может значительно уменьшиться (рис. 19.6, кривые 2, 3), или незначительно увеличиться (кривая 1), если к ней добавить растворимое вещество. В зависимости от влияния на поверхностное натяжение, растворенные вещества разделяют на поверхностно-активные и поверхностно-инактивные.

Вещества, растворение которых вызывает повышение поверхностного натяжения жидкостей, называют поверхностно-инактивными веществами (ПИВ).

Кривая 1 изображает изотерму ПИВ, типичную для растворов сильных неорганических электролитов (NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4). Благодаря высокой энергии взаимодействия между ионами и молекулами воды, зна-

чительно большей энергии межмолекулярного ($E_{\text{H}_2\text{O}-\text{ион}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$), ионы этих соединений хорошо гидратируются и тем самым втягиваются в глубину раствора. Поэтому в растворах сильных электролитов пограничный слой отличен по составу от объема и содержит главным образом молекулы воды, и очень немного ионов солей, попадающих в поверхностный слой только благодаря тепловому движению.

Явление изменения концентрации вещества в поверхностном слое, по сравнению с объемной фазой, получило название *адсорбции*.

Из-за такого состава поверхностного слоя, толщиной в несколько молекулярных диаметров, поверхностное натяжение раствора сильного электролита в сравнении с чистым растворителем несколько увеличивается, чему дополнительно способствует усиление полярных свойств системы в целом.

Кривые 2 и 3 на рис. 19.6 характеризуют зависимость поверхностного натяжения для растворов органических веществ, понижающих поверхностное натяжение воды.

Вещества, при растворении которых понижается поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ). Способность вещества понижать поверхностное натяжение данной границы фаз называют *поверхностной активностью*.

К ПАВ относят органические соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных и неполярных групп. Полярная группа, обладающая моментом диполя, имеет сродство к полярной фазе. К таким группам относятся атомные группировки $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, -

SO₂OH и др. Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. Неполлярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал. Молекулы, в которых имеются гидрофильная и гидрофобная (или липофильная) группировки, называют *дифильными*.

Для изображения молекул ПАВ приняты условные обозначения. Прямая или волнистая линия обозначает углеводородный радикал, а кружок - полярную группу (рис.19.7).

Благодаря дифильному строению ПАВ их молекулы самопроизвольно образуют ориентированный монослой на поверхности раздела фаз, в ко-



19.7.Схематическое изображение дифильных молекул

тором полярные группы молекул располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы вытесняются из водной среды и переходят в менее полярную фазу, например воздух (рис. 19.8). Причиной такой ориентации является то, что энергия взаимодействия молекул воды друг с другом больше, чем с гидрофобными частями молекул ПАВ

$$E_{H_2O-H_2O} > E_{H_2O-ПАВ}$$

Кривая 2 на рис. 19.6 соответствует изотерме поверхностного натяжения водных растворов полярных органических веществ с углеводородными цепями не очень большой длины и недиссоциирующими или слабодиссоциирующими группами: алифатических спиртов, аминов, жирных кислот. Их изотерме σ в области малых концентраций характерно линейное убывание σ , а при высоких логарифмическое, что достаточно хорошо описывается эмпирической формулой Б.А. Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac) \quad (19.24)$$

где A и B - эмпирические константы; c - концентрация ПАВ; σ и σ_0 - поверхностное натяжение раствора и растворителя соответственно. Значение A возрастает в 3-3.5 раза при переходе к каждому последующему гомологу и характеризует относительную адсорбционную активность члена ряда. Константа B постоянна для данного гомологического ряда: $B = RT\Gamma_\infty$, где Γ_∞ - предельная

адсорбция, соответствующая предельной концентрации в насыщенном поверхностном слое (рис. 19.8б).

Уравнение Шишковского применимо к низшим гомологам (до C_7-C_8) алифатических карбоновых кислот, спиртов и других предельных соединений.

Термином ПАВ обозначают обычно вещества с высокой поверхностной активностью. Особенно большое практическое значение имеют мицеллообразующие ПАВ (например, мыла),

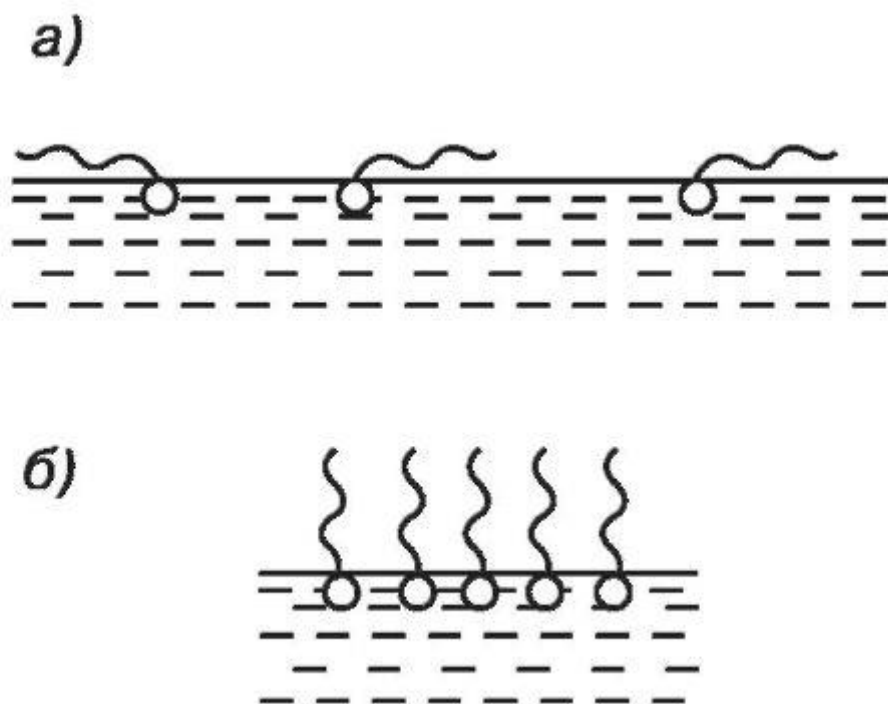


Рис.

19.8.Схема образования мономолекулярного слоя: а - при малых концентрациях, б - в насыщенном монослое

содержащие большой гидрофобный радикал и сильно гидратирующуюся полярную группу. В растворах таких соединений, начиная с некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), могут самопроизвольно образовываться мицеллы - агрегаты из ориентированных молекул. Поверхностное натяжение таких растворов определяется главным образом индивидуальными молекулами ПАВ, поскольку мицеллы почти не снижают σ раствора. Их изотерма поверхностного натяжения характеризуется резким спадом σ в области малых концентраций до ККМ и постоянством σ за ККМ (кривая 3 на рис. 19.6).

Снижение поверхностного натяжения в растворах всех ПАВ обусловлено адсорбцией дифильных молекул на поверхности. Молекулы ПАВ, в

особенности их углеводородные цепи, находящиеся в поверхностном слое и занимающие часть его площади, слабее взаимодействуют с молекулами воды, чем молекулы воды друг с другом. Вследствие этого суммарная сила, действующая на единицу длины стягивающего контура, будет меньше, что равносильно уменьшению поверхностного натяжения.

§19.4. Уравнение адсорбции Гиббса

Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества при растворении в воде вызывают перераспределение вещества между поверхностным слоем и внутренним объемом. На поверхность преимущественно выходит то вещество, которое обеспечивает наименьшее поверхностное натяжение, а значит, минимально возможное значение энергии Гиббса. В первом случае это молекулы ПАВ, во втором - молекулы растворителя (воды). Происходит адсорбция. Адсорбция является самопроизвольным процессом, поскольку в результате адсорбции изобарный потенциал системы (энергия Гиббса) понижается. Избыток или недостаток растворенного вещества в поверхностном слое, отнесенный к единице поверхности, обозначают символом Γ (гамма) и называют гиббсовской адсорбцией. Размерность адсорбции - моль/м², кг/м².

В тех случаях, когда концентрация растворенного вещества в поверхностном слое больше, чем в объеме раствора ($\Gamma > 0$), адсорбция положительна и характерна для ПАВ. При недостатке вещества в поверхностном слое ($\Gamma < 0$), адсорбция отрицательна и характерна для растворов ПИВ.

Практическое значение имеет только положительная адсорбция, поэтому под термином «адсорбция» обычно понимают именно ее.

Для строгого определения величины адсорбции необходимо, прежде всего, зафиксировать положение поверхности. В поверхностной области средние значения свойств непрерывно изменяются вдоль перпендикуляра к поверхности, поэтому вводят некоторую гипотетическую поверхность раздела. В однокомпонентной системе положение поверхности выбирают так, чтобы произведение концентрации одной объемной фазы и ее объема плюс соответствующее произведение для другой объемной фазы вместе давали полное количество вещества в системе. В двухкомпонентной системе подобным образом можно провести поверхность только по отношению к одному из компонентов, обычно выбирают для этого растворитель (А). При таком положении поверхности сумма произведений концентрации и объема для растворенного вещества (В) не равна полному количеству компонента В в

системе. Может наблюдаться как избыток, так и недостаток растворенного вещества, который в пересчете на единицу поверхности и называют адсорбцией Γ .

В 1876 г. Гиббс получил для Γ уравнение:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_B} \quad (19.25)$$

где a_B - активность растворенного вещества.

Для разбавленных растворов, в которых коэффициент активности можно принять за единицу, уравнение (19.25) принимает вид:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \quad (19.26)$$

где c - молярная концентрация.

Если растворенное вещество вызывает уменьшение поверхностного натяжения, то производная $(\partial \sigma / \partial c)$ отрицательна, и уравнение Гиббса показывает, что на поверхности происходит положительная адсорбция (говорят просто «адсорбция»).

Если растворенное вещество вызывает увеличение поверхностного натяжения (производная $(\partial \sigma / \partial c)$ положительна), то его поверхностная концентрация уменьшается по отношению к объемной, то есть в этом случае растворенное вещество стремится покинуть поверхностный слой и его влияние на поверхностное натяжение мало.

Конечный результат вычисления Γ по уравнению Гиббса не зависит от способа выражения концентрации c . Размерность и числовая величина поверхностного избытка определяются размерностями поверхно-

стного натяжения σ и универсальной газовой постоянной R . Если поверхностное натяжение выражено в Дж/м², а газовая постоянная - в Дж/(моль·К), то поверхностный избыток получают в моль/м².

Уравнение адсорбции Гиббса с точки зрения термодинамики универсально и применимо к границам раздела любых фаз. Однако область практического использования уравнения для определения величины адсорбции ограничена системами, у которых доступно экспериментальное измерение поверхностного натяжения, т.е. системами жид-кость-жидкость, жидкость-газ. Рассчитанные по

этому уравнению значения Γ наиболее близко совпадают со значениями, найденными другими методами, в области разбавленных растворов.

§19.5. Смачивание. Инверсия смачивания. Растекание. Поверхностные пленки

Поверхностные натяжения и межмолекулярные взаимодействия внутри фаз обуславливают процессы смачивания и растекания жидкой капли на твердой или жидкой поверхности, как крайний случай - образование пленок жидкости.

Явление смачивания влияет на ход многих процессов в природе и технике, так как служит начальной стадией взаимодействия жидкостей с твердыми телами.

По числу фаз, участвующих в процессе, различают два типа смачивания: контактное и иммерсионное. *Контактное смачивание*, протекает с участием трех фаз: твердой, жидкой, газообразной (или второй жидкой фазы), *иммерсионное* - имеет место при полном погружении твердого тела в жидкость, в таком случае в смачивании участвуют две фазы: жидкость и твердое тело (как правило, порошок).

Контактное смачивание. Малая капля жидкости, помещенная на твердую поверхность, может принять форму либо близкую к сферической, либо плоскую. Например, капля воды на поверхности парафина имеет сферическую форму, а на чистой поверхности стекла растекается. Движущей силой растекания является стремление системы к минимуму изобарного потенциала, достигаемого в результате замещения поверхности с высоким поверхностным натяжением на поверхность с меньшим значением σ .

Растекание жидкости начинается тогда, когда поверхностное натяжение на границе жидкость-газ $\sigma_{ЖГ}$ больше, чем поверхностное натяжение на границе жидкость - твердое тело $\sigma_{ЖТ}$. В процессе растекания размер поверхностей границ раздела изменяется и вместе изменяется их поверхностная энергия. Поверхность жидкость - твердое тело увеличивается, соответственно увеличивается и поверхностная энергия на этой границе, а размер границы жидкость-газ уменьшается, меньше становится и ее поверхностная энергия. Поскольку возрастание и уменьшение энергии протекает по-разному, то можно предположить, что процесс растекания жидкости либо остановится при каком-то соотношении граничных поверхностей, либо окажется неограниченным (рис. 19.9а). Если образование поверхности твердое тело-жидкость энергетически невыгодно, уменьшение свободной поверхностной энергии приводит к

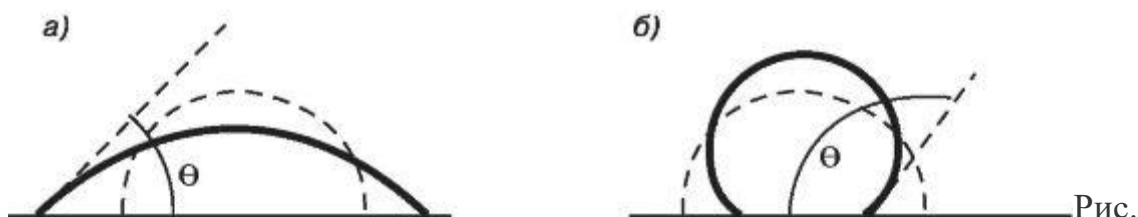
самопроизвольному уменьшению площади контакта и капля стягивается (рис. 19.9б).

В первом случае происходит смачивание, во втором - несмачивание твердого тела жидкостью.

Рассмотрим основные характеристики контактного смачивания.

Количественной мерой контактного смачивания служит угол, образованный касательной, проведенной к точке соприкосновения трех фаз (рис. 19.10).

Направление касательной совпадает с направлением вектора поверхностного натяжения жидкость-газ. Этот угол называют *краевым углом смачивания* и обозначают θ . Значение θ может меняться в пределах от 0° до 180° . Величину угла смачивания отсчитывают между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз. Измерение угла проводят со стороны жидкости. Линию, по которой поверхность раздела жидкость-газ соприкасается с поверхностью твердого тела, называют *периметром смачивания*. (Точки соприкосновения трех фаз принадлежат периметру смачивания).



19.9. Растекание капли на твердой поверхности: а - смачивание,

б - несмачивание (штриховые линии показывают положение капли в начальный момент)

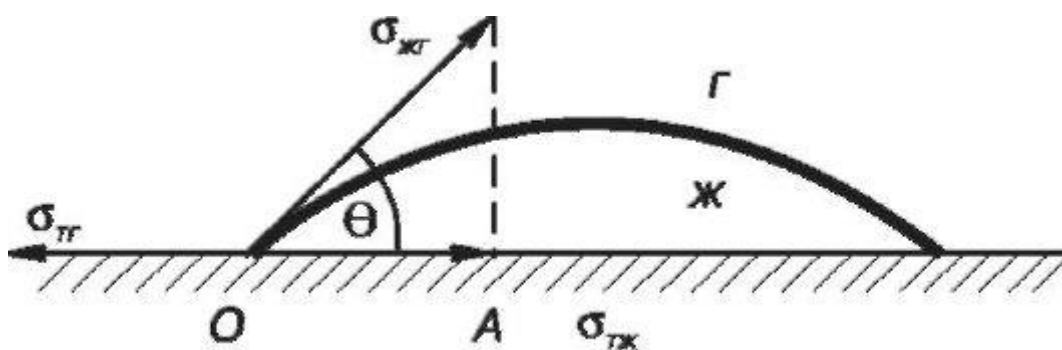


Рис.

19.10. Краевой угол при равновесном контактном смачивании

Краевой угол смачивания θ , зависит от соотношения поверхностных натяжений на всех трех границах раздела. Чтобы получить количественную связь между ними, вспомним о силовом выражении поверхностного натяжения, согласно которому поверхностное натяжение представляет собой силу, действующую на

единицу длины контура, в направлении уменьшения данной поверхности. В состоянии равновесия сумма всех сил равна нулю, поэтому:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos\theta \quad (19.27)$$

где $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ТЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$ — силы, действующие на единицу периметра смачивания; $(\sigma_{ЖГ} \cos\theta)$ — проекция вектора $\sigma_{ЖГ}$ на горизонтальную плоскость (отрезок ОА на рис. 19.10).

Разрешив (19.27) относительно краевого угла, получим уравнение, представляющее собой математическое выражение закона Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \quad (19.28)$$

Как следует из рис. 19.9 и уравнения Юнга:

$\theta < 90^\circ \cos\theta > 0$ — смачивание

$\theta > 90^\circ \cos\theta < 0$ — несмачивание

Полной

смачиваемости отвечает $\theta = 0^\circ$ и $\cos\theta = +1$, полной несмачиваемости $\theta = 180^\circ$, $\cos\theta = -1$. Полного несмачивания никогда не наблюдается, поскольку всегда находятся силы взаимодействия, хотя бы и очень малые, между жидкой и твердой поверхностью. Практически несмачиваемые водой материалы типа воска, парафина и фторопласта в обычных условиях дают краевой угол для воды порядка $120-130^\circ$. Полное смачивание имеет место, например, при взаимодействии воды с кварцем (в атмосфере воздуха $\theta = 0^\circ$), вода смачивает графит ($\theta = 55-60^\circ$), тальк ($\theta = 69^\circ$), серу ($\theta = 78^\circ$), плохо смачивает полиэтилен ($\theta = 92-95^\circ$).

При изучении явления смачивания важно уметь предсказать для реальной системы значение θ , используя знания о природе контактирующих фаз.

Смачиванию способствуют:

1. Уменьшение $\sigma_{ЖГ}$, т.е. чем меньше полярность жидкости, тем большее количество поверхностей она смачивает. Высокополярная ртуть смачивает только некоторые металлы; вода смачивает поверхности многих полярных веществ; органические жидкости (спирты, бензол, гексан) смачивают большинство поверхностей.

Следствием смачивания является форма мениска в капилляре. Например, мениск в капиллярах ртутных термометров оказывается выпуклым ($\theta > 90^\circ$), а в спиртовых - вогнутым ($\theta < 90^\circ$)

2. Уменьшение $\sigma_{ТЖ}$. Чем ближе по полярности твердая и жидкая фазы, тем меньше разность полярностей между ними, как следствие, работает правило «подобное смачивается подобным».

Краевые углы смачивания легко измеряются экспериментально. Для этого применяют методы проектирования капли на экран с помощью специального прибора.

Значительный интерес представляет смачивание на границе соприкосновения твердой фазы с двумя несмешивающимися жидкостями: полярной и неполярной. Каждая жидкость в отдельности может смачивать твердую поверхность, но при совместном присутствии одна жидкость, как правило, будет лучше смачивать, чем другая. Жидкость, лучше смачивающую твердую поверхность, называют *избирательно смачивающей*. Очевидно, что с твердой фазой более активно взаимодействуют молекулы той жидкости, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая.

Рассмотрим систему

(рис. 19.11), в которой твердая поверхность Т, контактирует с водой В и жидким углеводородом М (например, маслом).

Учтем, что угол смачивания θ всегда измеряют со стороны *более полярной жидкости* и запишем для выбранной системы уравнение Юнга:

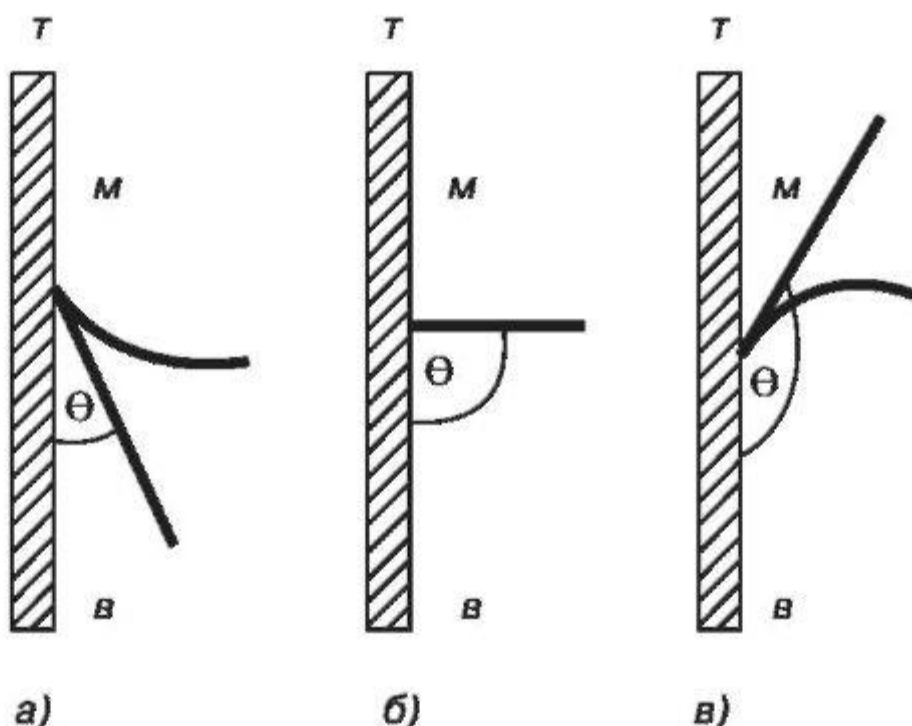


Рис.

19.11.Избирательное смачивание. а - избирательное смачивание водой; б - отсутствие избирательного смачивания;

в - избирательное смачивание маслом. Т - твердая поверхность; В - водная фаза; М - органическая («масляная») фаза

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{TM} - \sigma_{ТВ}}{\sigma_{ВМ}} \quad (19.29)$$

При избирательном смачивании твердой фазы водой $0 < \theta < 90^\circ$ и $\sigma_{TM} > \sigma_{ТВ}$, откуда следует, что разность полярностей между твердой фазой и водой меньше, чем между твердой фазой и углеводородом. Твердые поверхности, избирательно смачиваемые водой, называют *гидрофильными* (рис. 19.11 а).

Если твердое тело лучше смачивается неполярной жидкостью («маслом»), поверхность раздела вода-масло будет выпуклой (рис. 19.11 в) и можно написать: $90^\circ < \theta < 180^\circ$, что соответствует $\sigma_{TM} < \sigma_{ТВ}$. В этом случае разность полярностей между твердой фазой и избирательно смачивающим углеводородом меньше, чем между твердым телом и водой. Твердые поверхности, избирательно смачиваемые неполярными жидкостями, называются *гидрофобными* или *олеофильными*.

Общим правилом является то, что из двух жидкостей лучше смачивает твердую поверхность та, у которой разность полярностей с твердым телом наименьшая, а энергия взаимодействия наибольшая.

Иммерсионное смачивание. При изучении характера взаимодействия поверхности порошкообразных (что особенно важно для решения фармацевтических задач) или пористых материалов с жидкостью измерение угла смачивания θ не представляется возможным, поэтому используют другие характеристики процесса смачивания. Например, можно количественно определить калориметрическим методом теплоту смачивания. *Теплота смачивания* - это количество теплоты, выделяющееся при погружении твердого вещества в жидкость. Ее обычно относят к единице поверхности или массы смачиваемого вещества и выражают в Дж/м² или Дж/кг. Смачивание твердой поверхности жидкостью приводит к образованию новой фазовой границы жидкость - твердое вместо исходной границы твердое-газ и сопровождается уменьшением поверхностной энергии Гиббса.

Теплоту смачивания экспериментально обычно определяют в расчете на единицу массы порошка и называют удельной теплотой смачивания $q_{см}$. Величина $q_{см}$, как величина любого теплового эффекта процесса, протекающего при постоянной температуре и постоянном давлении, равна

изменению энтальпии, в данном случае изменению поверхностной энтальпии при переносе 1 кг вещества из воздуха в жидкость:

$$q_{см} = (h^s_{ТГ} - h^s_{ТЖ})S_{уд} \quad (19.30)$$

где $h^s_{ТГ}$ и $h^s_{ТЖ}$ — поверхностные энтальпии, рассчитанные на единицу поверхности твердое–газ и твердое–жидкость соответственно; $S_{уд}$ — удельная поверхность твердого вещества, м²/кг.

Подставив в (19.30) уравнение (19.20), получим:

$$q_{см} = \left(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} - T \frac{d(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ})}{dT} \right) S_{уд} \quad (19.31)$$

Величина

$q_{см}$, как правило, положительна, а значит, смачивание является процессом экзотермическим и $\sigma_{ТГ} > \sigma_{ТЖ}$. Конкретное соотношение между $\sigma_{ТГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ приводит к тому, что для гидрофильных поверхностей теплота смачивания водой больше, чем органическими жидкостями, а для гидрофобных поверхностей наблюдается обратная зависимость.

В уравнение (19.31) входят величины, трудно поддающиеся экспериментальному определению, а измерение $q_{см}$ 1 кг порошка не всегда удобно, поэтому для оценки свойств поверхности порошка экспериментально измеряют теплоту смачивания при погружении одинаковой массы твердого тела в воду ($q_{см}^B$) и жидкий углеводород - масло ($q_{см}^M$). Отношение полученных теплот называется *коэффициентом гидрофильности* b :

$$b = q_{см}^B / q_{см}^M \quad (19.32)$$

Для

гидрофильных поверхностей $b > 1$, для гидрофобных - $0 < b < 1$. В табл. 19.2 приведены примеры гидрофильных и гидрофобных ве-

Таблица 19.2. Теплота смачивания и коэффициент гидрофильности порошкообразных веществ

Вещество	Теплота смачивания, Дж/кг		b
	Водой, $q_{см}^B \cdot 10^{-3}$	Углеводородом, $q_{см}^M \cdot 10^{-3}$	
Прокаленный SiO ₂	38.1	18.4 (гексан)	2.1
Активированный уголь	31.8	93.3 (гексан)	0.34
Крахмал	96.2	5.4 (бензол)	17.8
Агар-агар	146.0	4.2 (бензол)	34.8

ществ.

Активированный уголь обладает гидрофобными свойствами, остальные три вещества гидрофильны.

Инверсия смачивания. Процесс смачивания может быть целенаправленно изменен, путем изменения поверхностного натяжения (см. (19.28)), которым, как было показано выше, наиболее эффективно можно управлять с помощью ПАВ, вводя их либо в жидкую фазу, либо обрабатывая их растворами или парами твердую поверхность. При этом может происходить не только изменение величины угла смачивания, но и *инверсия*, т.е. качественное изменение характера смачивания.

При адсорбции ПАВ на твердой поверхности удается гидрофилизировать гидрофобные поверхности и вызывать их смачивание водой и другими полярными жидкостями, либо придавать гидрофобные свойства первоначально гидрофильной поверхности, делать ее плохо смачиваемой водой. Инверсия смачивания имеет большое значение для хранения порошков. Если гидрофильный, и поэтому отсыревающий на воздухе порошок обработать небольшим количеством ПАВ, влагоемкость его существенно снижается, что увеличивает сроки хранения. С другой стороны, мерная стеклянная посуда, стоящая длительное время в открытом виде в лаборатории, где используют ПАВ, гидрофобизируя свою поверхность, плохо смачивается водой, что нарушает точность измерений. В основе одного из механизмов моющего действия ПАВ лежит улучшение смачивания загрязненных (гидрофобизированных жирами) поверхностей и тканей водой за счет адсорбции ПАВ и понижения σ раствора.

Адсорбция ПАВ на твердой поверхности влияет не только на величину, но и на знак $\cos \theta$. Зависимость $\cos \theta$ от концентрации ПАВ при постоянной температуре называется *изотермой смачивания*. Кривая пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей такой концентрации ПАВ, при которой $\cos \theta = 0$ и происходит изменение знака $\cos \theta$. Точку А пересечения изотермы смачивания с осью концентрации ПАВ называют *точкой инверсии смачивания* (рис. 19.12).

Механизм инверсии смачивания связан с определенной ориентацией молекул ПАВ в адсорбционном слое. Если твердая поверхность сначала гидрофильна, то адсорбированные молекулы взаимодействуют своими полярными группами с поверхностью, а неполярными цепями обращаются наружу, вследствие чего твердая поверхность становится гидрофобной. Например, при погружении стеклянной пластинки в раствор стеариновой кислоты в октане или бензоле на поверхности плас-

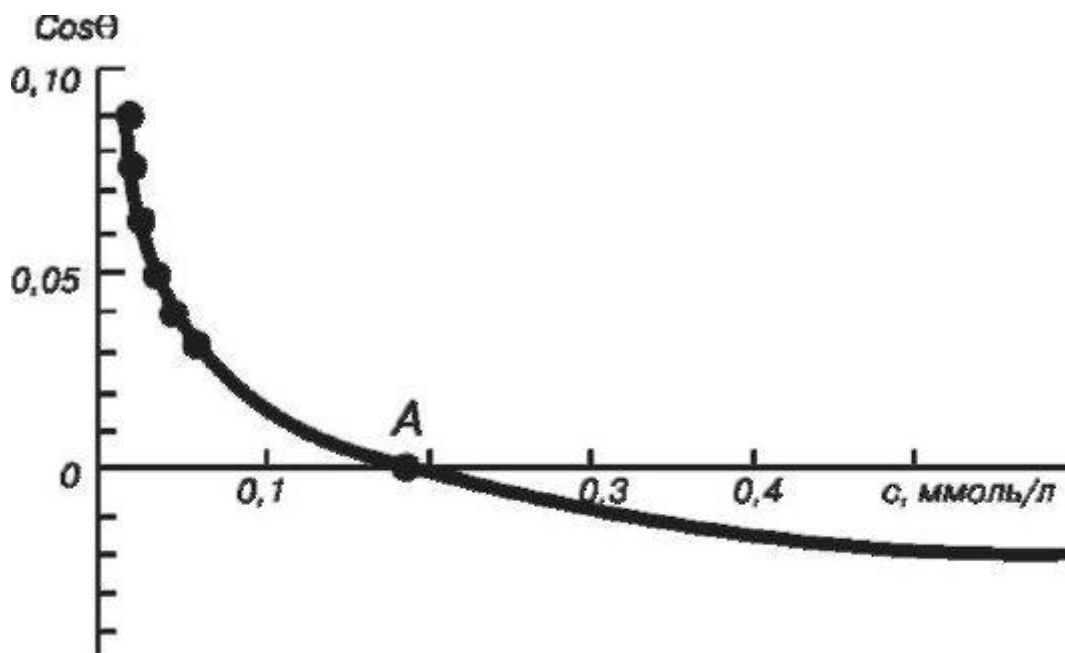


Рис.

19.12. Изотерма смачивания поверхности стекла растворами ПАВ (додецилметиламмонийбромида) разных концентраций

тинки образуется монослой стеариновой кислоты. Адсорбированные молекулы кислоты на пластинке неполярными цепями обращены наружу, придавая поверхности гидрофобные свойства.

В противоположном случае, когда поверхность гидрофобна, адсорбированные на ней молекулы ПАВ ориентированы к твердой фазе своими неполярными радикалами, а полярными группами - наружу. Поверхность становится гидрофильной. Растекание жидкости рассмотрим на примере ее растекания по поверхности другой жидкости (рис. 19.13). Пусть на поверхность воды (полярной жидкости) нанесена капля нерастворимой в ней жидкости (масла). Обозначим поверхностное натяжение на границе воды и газа через $\sigma_{вг}$, на границе воды и масла - через $\sigma_{вм}$ и на границе масла и газа - через $\sigma_{мг}$. В зависимости от соотношения между этими величинами замена поверхности границы вода-газ двумя поверхностями: вода-масло и масло-газ может быть энергетически выгодна или нет. Если

$$\sigma_{вг} > \sigma_{вм} + \sigma_{мг} \quad (19.33)$$

замена

оказывается энергетически выгодной, способствует уменьшению поверхностной свободной энергии Гиббса ($dGS < 0$), и при постоянной температуре и постоянном давлении, в соответствии со вто-

рым началом термодинамики, процесс будет протекать самопроизвольно - капля будет растекаться по поверхности

(рис. 19.13а).

В противном случае, т.е. при

$$\sigma_{BG} < \sigma_{BM} + \sigma_{MG} \quad (19.34)$$

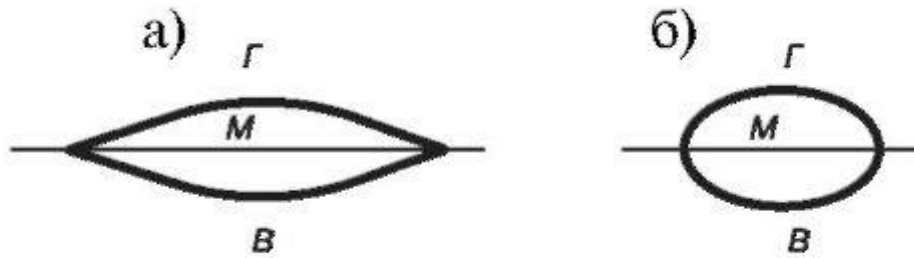


Рис.

19.13. Капля масла на поверхности воды при растекании (а) и без растекания (б)

капля под влиянием поверхностного натяжения и силы тяжести примет округлую форму, поскольку такой форме отвечает уменьшение поверхностной энергии за счет минимизации энергоемких поверхностей раздела вода-масло и масло-газ (рис.19.13б).

Мерой растекания служит коэффициент растекания f (по Гаркинсу):

$$f = \sigma_{BG} - (\sigma_{BM} + \sigma_{MG}) \quad (19.35)$$

Учитывая,

что поверхностное натяжение представляет собой поверхностную энергию Гиббса, пересчитанную на единицу поверхности g^s (см. (19.4)) из (19.35), следует, что коэффициент растекания численно равен изменению g^s в процессе растекания, взятому с обратным знаком. Поэтому условия растекания с помощью f можно представить следующим образом:

При $f > 0$ ($dG_s < 0$) происходит растекание, при $f < 0$ ($dG_s > 0$) растекание отсутствует.

Хорошо растекаются на поверхности воды высшие спирты, органические кислоты и их соли, амины, сульфокислоты. Не растекаются на воде вазелиновое и машинное масло. В табл. 19.3 приведены коэффициенты растекания некоторых веществ на воде.

Поверхностные пленки. Конечный результат растекания нерастворимых в воде жидкостей - образование очень тонких слоев на поверхности воды. Такой процесс можно назвать *двумерным растворением*. При растекании пленки на достаточно большой поверхности образуется *мо-*

Таблица 19.3. Коэффициенты растекания некоторых органических веществ на воде при 20°C

Вещество	$f \cdot 10^3$ (Дж/м ²)
Н-пропиловый спирт	49.0
Н-октиловый спирт	36.7
Олеиновая кислота	24.6
Анилин	24.4
Н-гексан	3.1
Н-октан	0.2
Бромбензол	-3.3
Вазелиновое масло	-13.5
Керосин	-13.6
Иодистый метил	-26.5

номолекулярный слой, поскольку с ростом площади пленки непрерывно уменьшается свободная поверхностная энергия.

Слой, толщина которого не превышает размеры отдельных молекул, называют *мономолекулярным слоем* или *монослоем*¹.

Образующийся слой достаточно плотный, поскольку молекулы данной жидкости (в дальнейшем будем рассматривать в основном нерастворимые в воде ПАВ) связаны между собой межмолекулярными силами, препятствующими «разбеганию» молекул. Для примера можно нанести на поверхность воды мельчайшие частицы талька, а затем внести каплю масла. Тогда при растекании пленки масла частицы талька будут смещаться на периферию, а капля, растекаясь, займет определенный объем. Зная число молей (молекул) в капле масла n^s и площадь пятна, можно рассчитать толщину мономолекулярной пленки. Интересно, что еще в восемнадцатом веке Б. Франклин таким образом определил толщину пленки масла (-2,5 нм) и сделал вывод, что она соответствует размеру частиц, составляющих вещество. Он же показал, что при такой толщине пленки легко узнать количество масла, необходимого для гашения волн. (Этот метод, использовавшийся еще в древние времена для гашения морских волн, был описан Плутархом и Плинием старшим). Так, чайная ложка масла образует пленку площадью 2000 м². Кроме того, скорость растекания пленок достаточно велика - для олеиновой кислоты она составляет 0,2 м/с.

Изучение поверхностных пленок, кроме всего прочего, дает большой материал для анализа состояния и структуры молекул в монослоях (поверхностных пленках).

Рассмотрим метод изучения монослоев с помощью пленочных весов Ленгмюра (рис. 19.14). Они состоят из кюветы 1, в которую помещают жидкость, служащую подложкой для монослоя (вода), перемещаемого барьера 3 и динамометрического устройства 5. Если между поплавком 2 и перемещаемым барьером 3, покрытым парафином, поместить каплю масла, то распространяющиеся по поверхности воды молекулы масла ударяют о преграды, создавая поверхностное давление $\pi = \sigma_0 - \sigma$. Поверхностное давление измеряется динамометром, который представляет собой весы со стрелкой-указателем. Смещение барьера 3 в сторону поплавка приводит к уменьшению площади поверхностной плен-

¹ Следует отметить, что монослои образуются также и на твердой поверхности при растекании на ней жидкости.

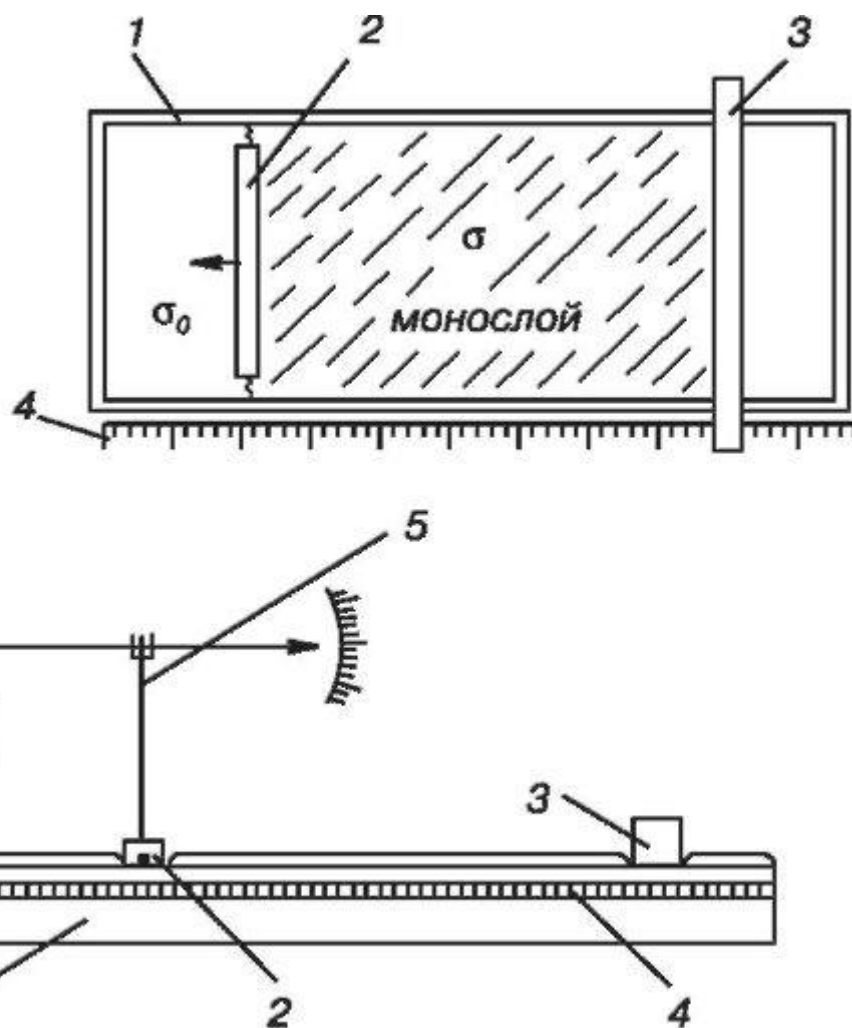


Рис.

19.14.Схема поверхностных весов Ленгмюра: 1 - кювета; 2 - поплавок; 3 - барьер; 4 - линейка для измерения площади монослоя; 5 - динамометрическое устройство

ки и увеличению π . Измеряя π методом Ленгмюра и зная площадь, занимаемую монослоем масла (S), можно построить кривые сжатия, характеризующие состояние пленки.

Рассмотрим состояние мономолекулярной пленки ПАВ на поверхности воды. Состояние молекул в пленке зависит от свойств ПАВ, а также от температуры и степени сжатия. Классический вариант зависимости поверхностного давления от площади монослоя приведен на рис. 19.15, 19.16.

Молекулы жирных кислот, находясь на поверхности воды в малой концентрации, ведут себя как газ, расположенный не в объеме, а на плоскости (двумерный газ). Они свободно перемещаются по поверхности, не взаимодействуя друг с другом. Этому состоянию отвечает область a на рис.19.16. Кривая сжатия имеет вид гиперболы, подобно зависимости между

давлением и объемом n молей идеального газа согласно уравнению Менделеева-Клапейрона $pV = nRT$:

$$\pi S = nRT \quad (19.36)$$

Отличие

заключается в том, что объем газа (V) заменен поверхностью (S), а вместо давления газа (p) введено двумерное давление π . Участок a носит название *газообразной пленки* (рис. 19.17а). Уравнение (19.36) применимо только в области очень низких π , т.е. для состояния идеального газа.

Сжатие пленки перемещаемым барьером приводит к уменьшению площади и росту поверхностного давления. При достижении некоторого критического давления π начинается фазовый переход газообраз-

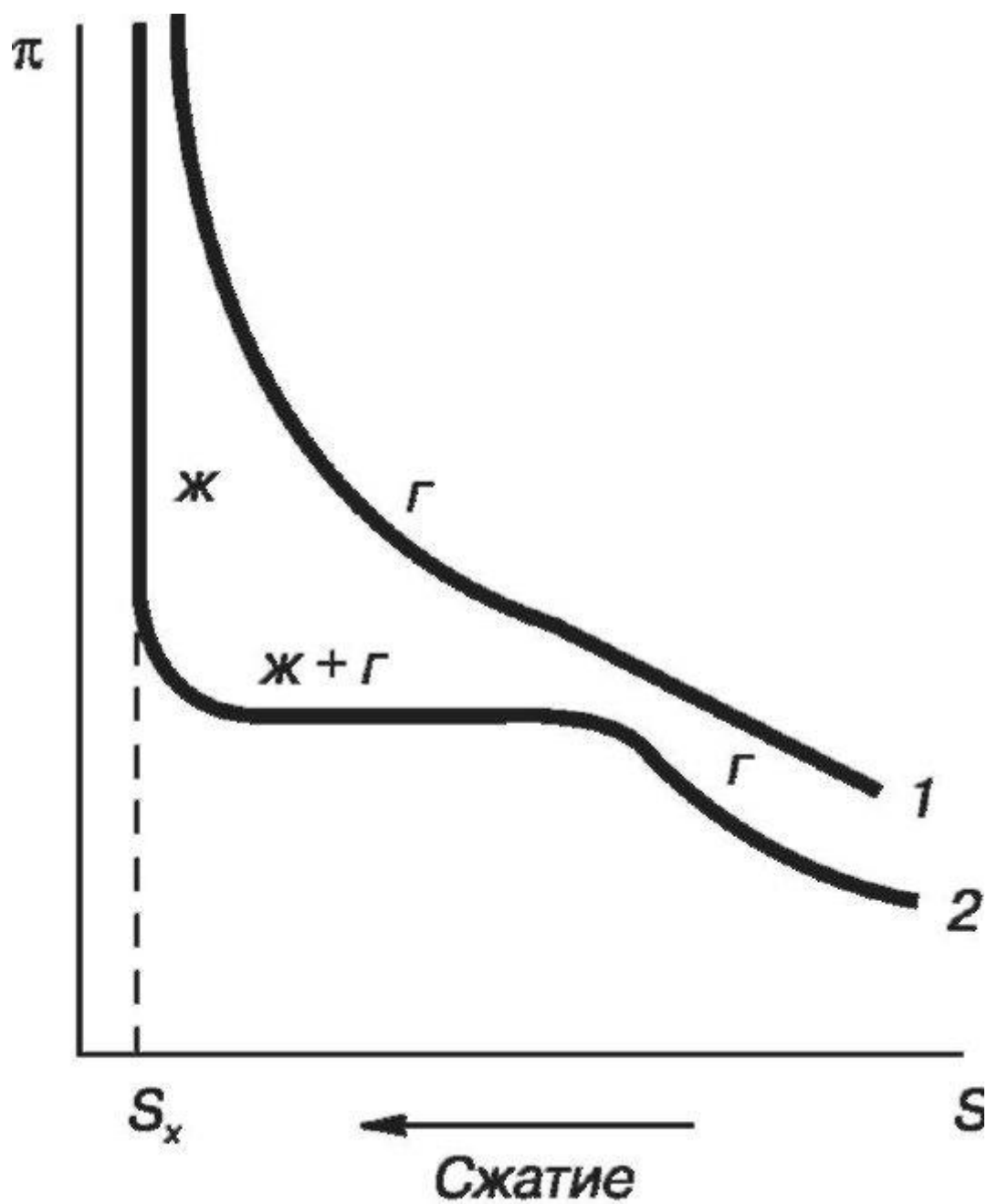


Рис.

19.15. Вид кривой сжатия для мономолекулярной пленки жирной кислоты: 1 - лауриновая (додекановая) кислота; 2 - миристиновая (тетрадекановая) кислота

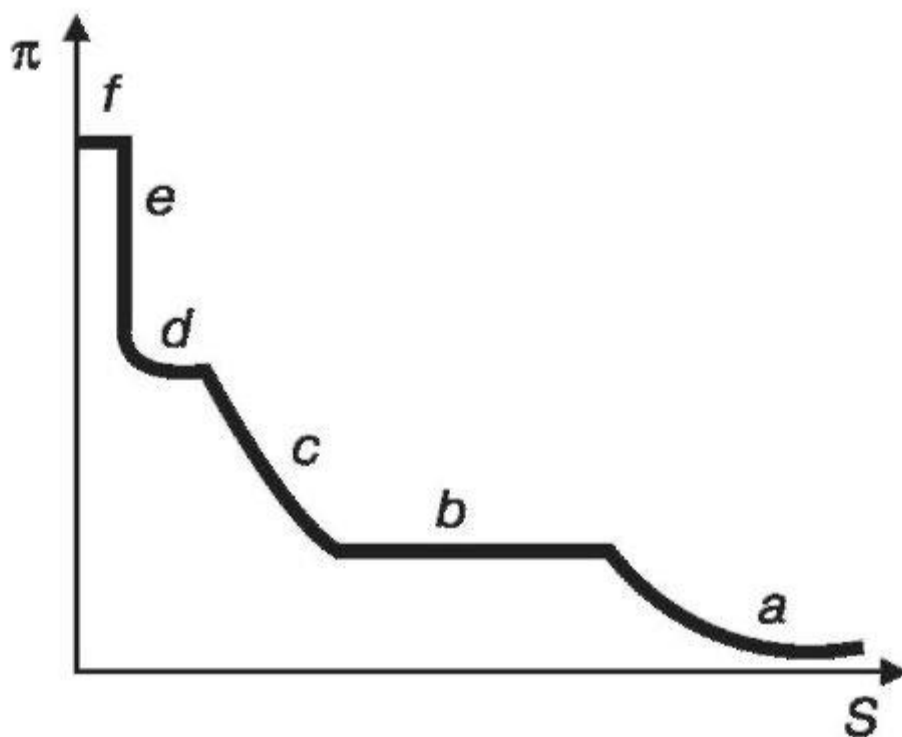


Рис.

19.16. Общий вид кривой сжатия поверхностной пленки

ной пленки, представляющей собой двумерный пар, в двумерную жидкость (область *b*). Переход аналогичен процессу конденсации насыщенного пара при постоянном давлении. Далее происходит сжатие двумерной жидкости (область *c*). В этом состоянии пленка называется *жидкорастянутой* (рис. 19.17б).

На участке *l* отмечается еще один фазовый переход. Вертикальный участок *e* характеризуется почти полной несжимаемостью. В этой области состояния молекулы ПАВ настолько плотно сдвинуты, что практически полностью соприкасаются друг с другом (рис. 19.17в). Пленка на участке *e* называется *конденсированной* (или «частокол» Ленгмюра). Наконец, участок *f* соответствует разрушению монослоя, коллапсу пленки (рис. 19.17г). В случае жидкой пленки могут появляться отдельные капли жидкости, для твердых пленок, когда длина цепи ПАВ превышает 20-24 атома углерода, часто возникают многослойные образования.

В ряде случаев анализ кривой сжатия позволяет вычислить размеры молекул ПАВ и сделать вывод об их

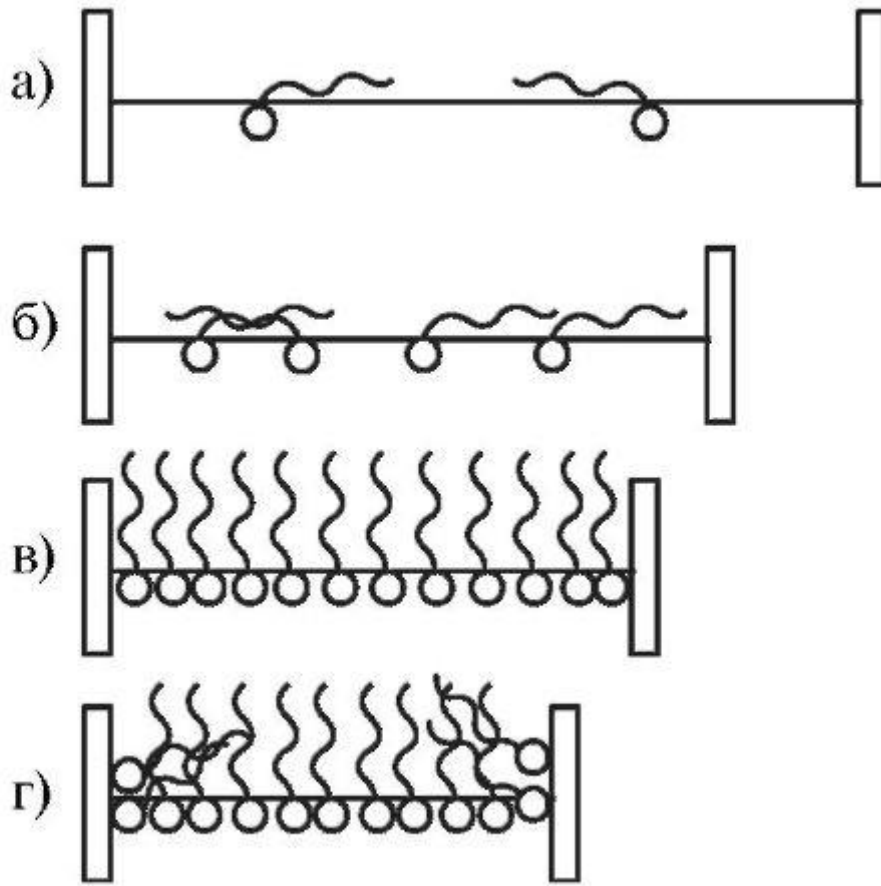


Рис.

19.17. Зависимость строения мономолекулярной пленки ПАВ от площади поверхности, занимаемой монослоем ориентации. Так, согласно рис. 19.15-19.17, на участке е, где молекулы сдвинуты практически вплотную и конденсированная пленка занимает площадь S_x , площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ S_0 (m^2), равна:

$$S_0 = \frac{S_x}{n \cdot N_A} \quad (19.37)$$

где n -

количество моль ПАВ, нанесенных на поверхность воды; N_A - постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Опыты Ленгмюра дали для всех жирных кислот

$S_0 = 0,205 \text{ nm}^2$, что хорошо согласовывалось с данными, полученными другими методами. Результаты определения площади поперечного сечения некоторых других молекул представлены в табл. 19.4.

Поперечное сечение молекул гомологического ряда ПАВ, находящихся в конденсированном монослое, не зависит от длины цепи, а значит, они ориентированы в слое вертикально. Полярные группы молекул ПАВ погружены в воду, углеводородные цепи обращены в неполярную среду (воздух). Вычисление длины молекул ПАВ показало, что эта величина меняется пропорционально числу атомов углерода.

Таблица 19.4. Площадь поперечного сечения ряда молекул

Вещество	$S_0, \text{нм}^2$
Триглицериды (площадь на одну цепь)	0.206
Спирты	0.216
Амицы жирных кислот	0.205
Холестерин	0.408
Лецитин	0.520
Сложные эфиры жирных кислот	0.220

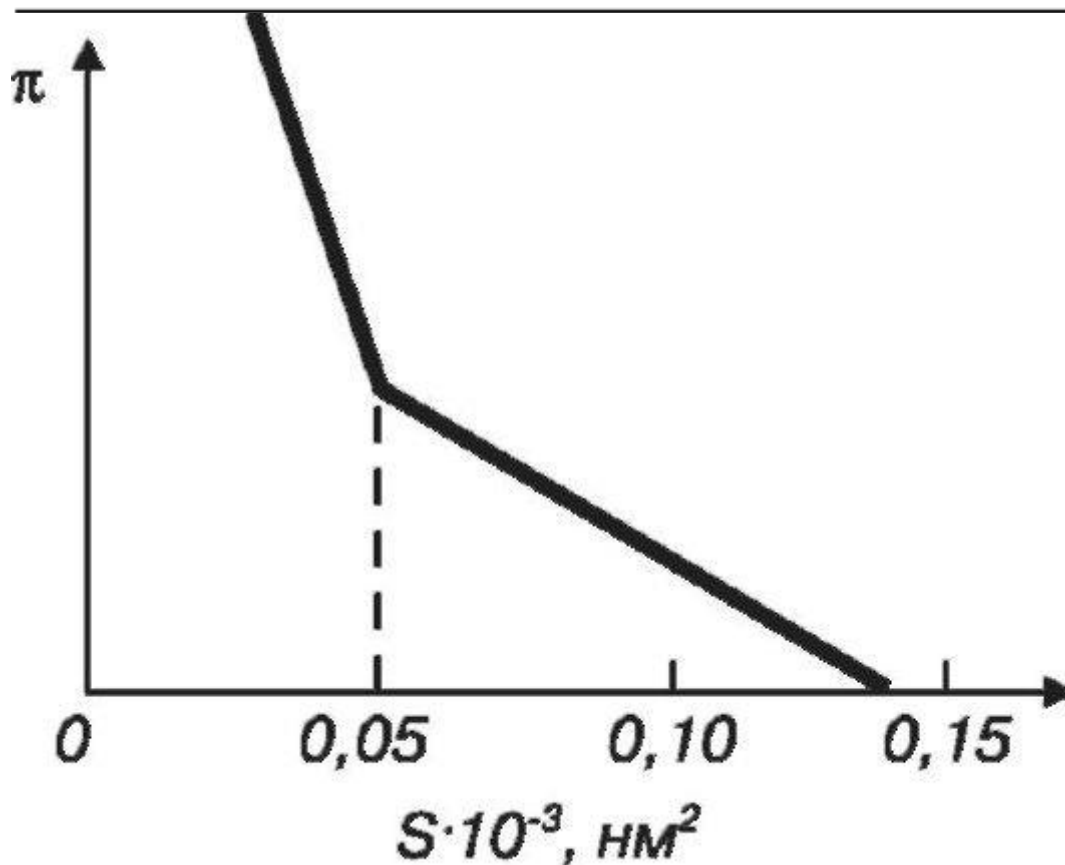


Рис.

19.18.Кривая сжатия поверхностной пленки белка глинаина (S - площадь, занимаемая молекулой)

Огромную роль в изучении структуры белков и других биополимеров имеют исследования в области газообразных и конденсированных пленок, позволяющих характеризовать не только их физико-химические свойства, но и их биологическое поведение. Было показано, что в отличие от объемных

растворов, где белковые молекулы существуют в основном в виде клубков (глобул), в пленке происходит их развертывание. Так, для белка глиаина с молярной массой $M = 44\ 000$ кривая сжатия (рис. 19.18) имеет два линейных участка с точкой перегиба при площади, занимаемой молекулой в $50\ \text{нм}^2$. Это говорит о том, что при малых давлениях молекула белка распластана в поверхностной пленке, занимая площадь, соответствующую сумме площадей полипептидной и боковых цепей ($140\ \text{нм}^2$), а при дальнейшем сжатии пленки гидрофильные боковые цепи выводятся в жидкую фазу, гидрофобные - в воздух вплоть до плотной упаковки полипептидной цепи с площадью $50\ \text{нм}^2$. То, что молекулы белков в пленках находятся в развернутом состоянии, чрезвычайно важно, поскольку это способствует увеличению скорости расщепления белка, улучшению растворения белков в липидах и т.д.

Исследования многокомпонентных пленок типа липиднопротеиновых является еще одной стадией приближения к моделированию клеточных мембран.

Огромную роль играют пленки на поверхности твердых тел. В частности, уменьшение трения между поверхностями при нанесении небольшого количества смазки связано с образованием ориентированных слоев смазочного материала. Установлено, что смазочная способность у кислот выше, чем у неполярных углеводородов и увеличивается с ростом молекулярной массы в гомологическом ряду.

§19.6. Когезия. Адгезия. Флотация

Смачивание и растекание тесно связаны с действием сил когезии и адгезии.

Когезией называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения внутри одной фазы. В соответствии с этим *работа когезии* - это работа, необходимая для разрыва однородной объемной фазы, ее размерность Дж/м². Для столбика конденсированного вещества (жидкости или твердого тела) с площадью сечения $1\ \text{м}^2$ (рис. 19.19 а) работа когезии (W_c) равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе фаза-газ:

$$W_c = 2\sigma_A \quad (19.38)$$

Когезия

определяет существование веществ в конденсированном состоянии и связана с их прочностью и способностью противодействовать внешнему усилию. У газообразных веществ когезия практически отсутствует.

Адгезия (прилипание) - молекулярное притяжение между поверхностями двух разнородных конденсированных фаз. По величине работы адгезии можно судить о прочности адгезионной связи (прочности прилипания). Работу адгезии выражают в единицах поверхностного натяжения (Дж/м²). Для пояснения связи между работой адгезии и поверхностным натяжением рассмотрим столб из двух несмешивающихся жидкостей А и В (рис. 19.19б). Разделим этот столб по поверхности раздела фаз А-В. При этом возникнут две новые поверхности раздела А - воздух (σ_A) и В - воздух (σ_B), на что будет затрачена работа, равная сумме поверхностных натяжений $\sigma_A + \sigma_B$. Но при разделении исчезнет поверхность раздела А-В (σ_{AB}), и, следовательно, выделится энергия, равная σ_{AB} . В результате работа адгезии выразится уравнением:

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB} \quad (19.39)$$

По

величине работы адгезии можно судить о прочности адгезионной связи, т.е. о прочности межфазного контакта. Как вид-

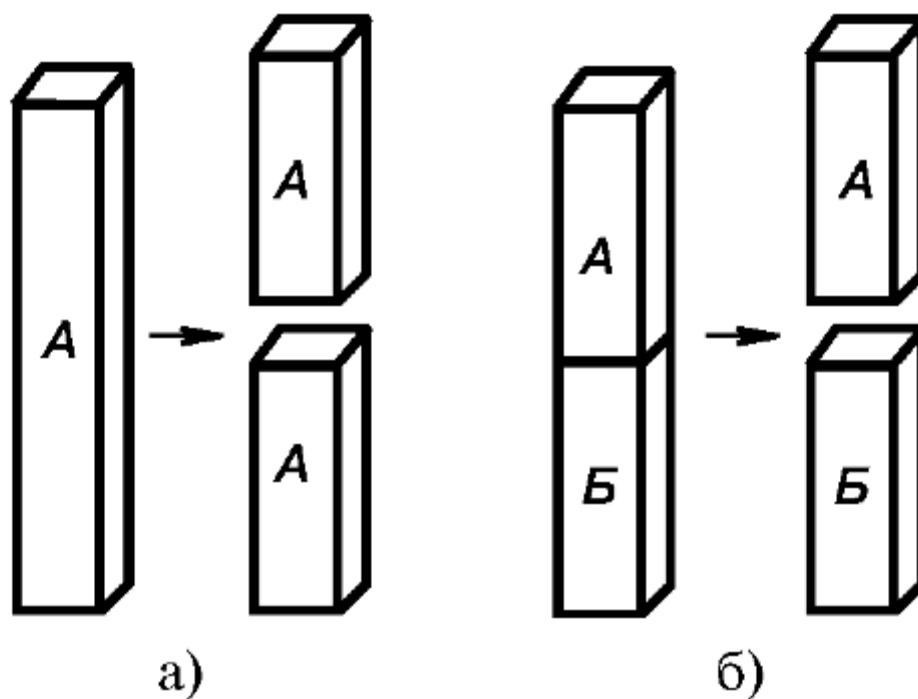


Рис.

19.19.Схема образования новой поверхности за счет преодоления сил когезии (а) и адгезии (б)

но из уравнения (19.39), работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение каждой из фаз на границе с воздухом и чем меньше поверхностное натяжение на границе между фазами А и В. Поскольку адгезия относится к поверхностным явлениям, которые идут самопроизвольно, то в соответствии со

вторым началом термодинамики при адгезии $\Delta G_s < 0$, а так как при постоянной температуре и постоянном давлении работа совершается за счет убыли энергии Гиббса, то необходимое условие для протекания адгезии можно выразить следующим образом:

$$W_a > 0, \sigma_A + \sigma_B > \sigma_{AB} \quad (19.40)$$

Неравенство (19.40) на основе термодинамических представлений определяет возможность самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии в процессе адгезии, когда образуемая при адгезии поверхность имеет меньшее поверхностное натяжение, чем у исходных поверхностей.

Силы адгезии играют очень важную роль во многих технологических процессах, в частности в технологии лекарств. Как и когезия, адгезия влияет на взаимодействие компонентов в сложных лекарственных формах, на распадаемость таблеток, прочность покрытия их пленочными оболочками, на процессы растворения и в конечном итоге на эффективность терапевтического воздействия. Часто именно адгезионные свойства компонентов определяют технологию их переработки и применение различных конструкционных материалов для оборудования, поскольку, например, адгезия реакционной массы к стенкам реактора является нежелательным явлением. В то же время для увеличения прочности таблеток и пленочных покрытий требуется введение веществ, способствующих увеличению сил адгезии.

Значительную роль играет адгезия и в процессах прилипания и склеивания. В этих процессах связующее вещество сначала должно быть жидким, чтобы заполнить пустоты и таким образом увеличить площадь контакта. Силы адгезии между затвердевшим клеем или пленочным покрытием оказываются очень значительными.

Обратим особое внимание на адгезию твердой и жидкой фаз

(рис. 19.20).

В этом случае уравнение (19.39) будет иметь вид:

$$W_a = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ} \quad (19.41)$$

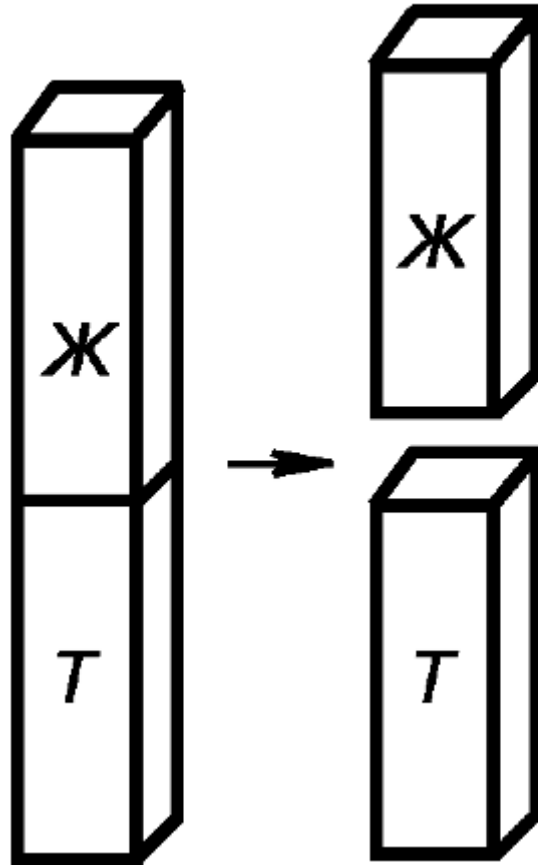


Рис.

19.20.Схема образования новых поверхностей за счет преодоления сил адгезии между твердой и жидкой фазой

Из уравнений (19.28) и (19.41) следует уравнение Дюпре:

$$W_a = \sigma_{ЖГ}(1 + \cos\theta) \quad (19.42)$$

Используя уравнение Дюпре, можно оценить работу адгезии жидкости к твердой поверхности, т.е. проанализировать процесс *смачивания*. Как видно, чем больше адгезия, тем больше $\cos\theta$ и тем лучше идет смачивание. Таким образом, силы адгезии стремятся растянуть каплю жидкости по поверхности твердого тела. В то же время силы когезии внутри жидкости ($W_c = 2\sigma_{ж}$) противодействуют растеканию (см. анализ уравнения Юнга).

Уравнение (19.42) позволяет выразить условие смачивания в терминах работы:

$$W_a > 0,5W_c \quad (19.43)$$

Согласно

уравнениям (19.42-19.43) возможность смачивания обусловлена

значениями W_a и W_c , которые связаны с природой фаз через их полярности. Так, вода хорошо смачивает стекло, ионные кристаллы, поскольку в этом случае ион-дипольное взаимодействие (W_a) больше диполь-дипольного (W_c). При этом она не смачивает парафин и другие неполярные вещества, поскольку W_c для воды, сильно полярной жидкости, весьма значительна.

Анализ адгезии жидкости к твердому телу в процессах смачивания, экстракции жидкостью из твердого сырья и т.д. имеет огромное технологическое значение. Так, полнота извлечения продукта при экстракции во многом зависит от поверхностного натяжения $\sigma_{ЖГ}$, вязкости и плотности растворителя. В частности, для извлечения оливкового и соевого масла из сырья в качестве растворителя более эффективным, чем ацетон и гексан, оказывается тетрахлорид углерода.

Флотация. На явлении избирательного смачивания основан процесс *флотации* - метод обогащения различных руд, позволяющий отделить измельченную руду от пустой породы, поскольку минералы и пустая порода по-разному смачиваются водой. Основные виды флотации - пенная, масляная и пленочная. Наибольшее распространение получила пенная флотация. Измельченную породу, содержащую рудные включения, перемешивают с водой до получения густой пульпы, через которую непрерывно снизу вверх пропускаются пузырьки воздуха. Сущность флотации (дословно - всплывание) заключается в том, что мелкие частицы твердых веществ даже большой плотности по сравнению с водой не тонут, если эти частицы существенно гидрофобны. Частицы руды, содержащие чистые металлы или их сульфиды, смачиваются водой хуже, чем частицы пустой породы (алюмосиликаты и др.), поэтому прилипшие к пузырькам пены частицы руды всплывают и собираются в специальных сборниках.

В практических условиях *флотирующая сила*, удерживающая частицу у поверхности:

$$f = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТГ} = \sigma_{ЖГ} (1 - \cos\theta) > 0 \quad (19.44)$$

должна быть больше силы тяжести, т.е. веса частицы mg . Согласно уравнению (19.44) можно рассчитать степень измельчения руды, необходимую для флотации, если известны $\sigma_{ЖГ}$ и $\cos \theta$. Кроме того, можно увеличить флотирующую силу за счет повышения гидрофобности, т.е. увеличения разности $(1 - \cos \theta)$. Флотреагенты, придающие частицам гидрофобность и способствующие их накоплению на поверхности воды, называются *коллекторами* (собираателями). Добавление к

пульпе этих веществ и их адсорбция на частицах приводит к изменению свойств поверхности. В качестве коллекторов используют некоторые масла (сосновое масло), но главным образом поверхностно-активные вещества типа ксантогенатов ROC(S)S-M+ .

При адсорбции ПАВ полярная группа обращается в сторону твердого тела, а неполярная - в воду, образуя таким образом гидрофобную пленку за счет углеводородных радикалов и увеличивая гидрофобность частиц руды. Кроме того, введение ПАВ способствует пенообразованию и еще более увеличивает эффективность флотации.

Флотационное разделение применяют также для коллоидно-химического извлечения молекулярных и ионных компонентов растворов.

Например, при добавлении растворимых мыл к растворам, содержащим ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} и др., образуются нерастворимые мыла. Их частицы агрегируют до коллоидных размеров, а затем флотируются. Процессы флотации играют определенную роль и в моющем процессе за счет адгезии гидрофобных частиц загрязнений к пузырькам пены моющего средства.

§19.7. Методы определения поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение достаточно легко измеряется на поверхностях раздела типа жидкость-жидкость, жидкость-газ.

Многочисленные методы их измерения подразделяют на три группы: 1) статические (методы капиллярного поднятия и лежащей или висящей капли); 2) полустатические (методы максимального давления пузырька (капли), отрыва кольца, отрыва пластинки, взвешивания или счета капель); 3) динамические (методы капиллярных волн, колеблющихся струй).

Наиболее точные результаты получают с помощью статических методов, основанных на изучении неподвижных менисков жидкости или профиля капель и пузырьков. В этих случаях поверхность жидкости находится в равновесии с ее объемом и не изменяется в ходе измерений. Динамические методы применяют, когда предполагается быстрое установление равновесия между поверхностным слоем и объемом жидкости. В противном случае (при медленном установлении равновесия) полученные значения σ не будут равновесными.

Для измерения поверхностного натяжения чистых жидкостей пригодны все методы, поскольку между результатами, полученными статическими и динамическими методами, нет заметной разницы. У растворов результаты

измерений σ разными методами могут сильно отличаться из-за медленного установления концентрационного равновесия между свежесформированной поверхностью и объемом раствора. Это в особенности относится к растворам мицеллообразующих и высокомолекулярных ПАВ (белки, сапонины, высшие гомологи мыл). Получение в таких растворах равновесного значения поверхностного натяжения требует применения статических методов. Пригодны и некоторые из полустатических методов, например методы отрыва кольца, счета капель, наибольшего давления пузырьков и др. При простоте и удобстве работы эти методы дают вполне удовлетворительные результаты, если измерения проводят таким образом, что время формирования новой поверхности в виде капли является достаточным для установления концентрационного равновесия. В растворах низкомолекулярных ПАВ равновесные значения σ достигаются менее чем за минуту, для растворов ПАВ более сложной структуры на установление равновесия может потребоваться до нескольких десятков минут в связи с медленной диффузией их молекул. Таким образом, для правильного выбора метода исследования необходимо учитывать кинетику установления равновесных, т.е. наименьших поверхностных натяжений.

Рассмотрим несколько наиболее часто используемых методов измерения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость-газ.

Метод отрыва кольца. (рис. 19.21 а). Измеряют силу, необходимую для отрыва кольца (как правило, платинового или сделанного из другого инертного материала) от поверхности жидкости. В момент отрыва кольца эта сила равна произведению поверхностного натяжения жидкости на удвоенный периметр кольца:

$$F = \sigma_{жг} 2l = \sigma_{жг} 4\pi r \quad (19.45)$$

где l и r -

периметр и радиус кольца соответственно.

Поскольку размеры кольца измерить достаточно точно затруднительно, то предварительно определяют силу отрыва от поверхности стандартной жидкости (например, дистиллированной воды) с известным поверхностным натяжением при данной температуре. Тогда:

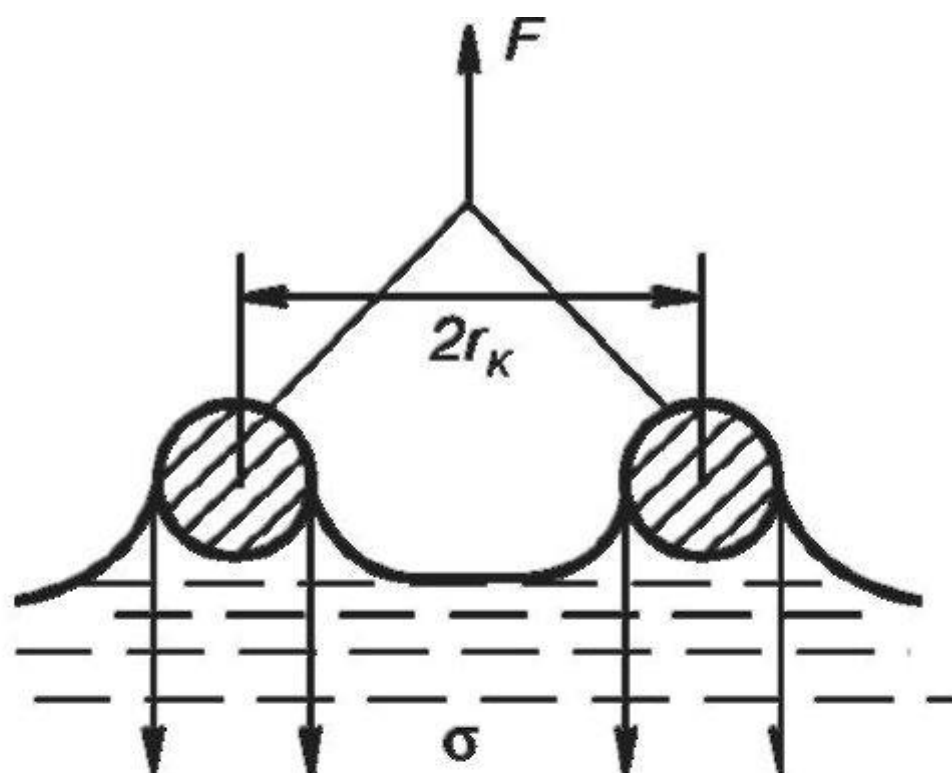
$$\sigma_x = \frac{F_x \cdot \sigma_{H_2O}}{F_{H_2O}} \quad (19.46)$$

где σ_x и σ_{H_2O} поверхностные натяжения исследуемой жидкости и воды, а F_x и F_{H_2O} — силы отрыва кольца от их поверхностей.

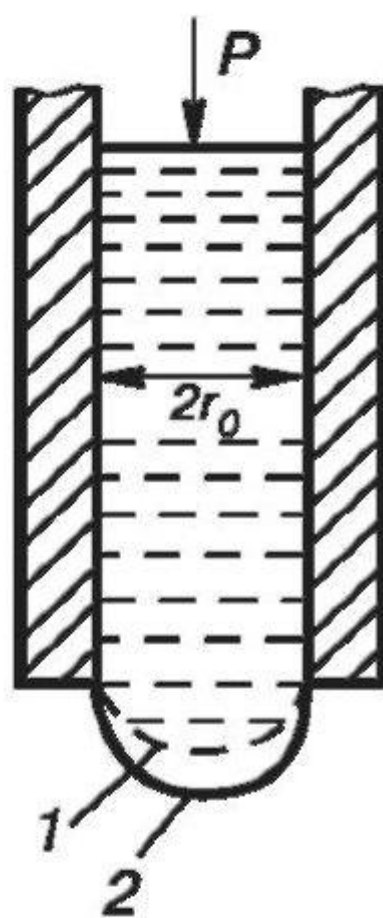
Метод

наибольшего давления (рис. 19.21б). Основан на продавливании пузырька воздуха под внешним давлением через калиброванный капилляр радиусом r_0 , погруженный в исследуемую жидкость. С увеличением давления радиус кривизны пузырька воздуха, выходящего из капилляра, уменьшается и при достижении кривизны поверхности $R=r_0$ (положение 2 на рис. 19.21 б) и внешнего давления p происходит отрыв пузырька. Измерив внешнее давление в момент отрыва пузырька, получают:

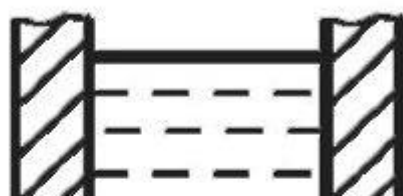
$$p = \frac{2\sigma_{жГ}}{r_0} \quad (19.47)$$



a)



b)



19.21. Методы определения

поверхностного натяжения:

а - методом отрыва кольца;

б - методом наибольшего давления;

в - сталагмометрическим методом

Чтобы не определять радиус капилляра, как и в методе отрыва кольца, производят предварительный опыт на стандартной жидкости.

Сталагмометрический метод (метод счета капель, рис. 19.21в) заключается в определении веса капли, которая отрывается от капилляра радиусом r_0 под действием силы тяжести. В момент отрыва вес капли P_k уравнивается силой, равной поверхностному натяжению, умноженному на длину окружности капилляра:

$$P_k = 2\sigma_{ЖГ}\pi r_0 \quad (19.48)$$

Связь между

весом капли, ее объемом и плотностью, позволяет получить формулу, для количества капель в 1 мл жидкости в зависимости от ее поверхностного напряжения

$$n_0 = \frac{K\rho g \cdot 10^{-6}}{2\pi\sigma_{ЖГ} r_0} \quad (19.49)$$

где K -

поправочный коэффициент, ρ - плотность жидкости, $\sigma_{ЖГ}$ - ее поверхностное натяжение, g - ускорение силы тяжести, n_0 - количество капель в 1 мл.

Фармацевты пользуются в своих вычислениях таблицами количества капель в 1 мл, полученными при измерениях в

стандартном капилляре. Подобные данные для ряда жидкостей, используемых в фармацевтической практике, приведены в табл. 19.5.

Таблица 19.5. Количество капель в 1 мл жидких лекарственных препаратов при 20°C по стандартному каплемеру ($r_0 = 0,3$ мм)

Жидкость	Количество капель
Вода очищенная	20
Валидол	48
Кордиамин	29
Настойка валерианы	51
Хлороформ	87
Эфир медицинский	62

Поскольку

вес одной капли измерить затруднительно, в эксперименте используют приборы *сталагмометры*, в которых производят измерение количества капель (n) жидкости определенного объема, прошедшей самотеком через капилляр. Если предварительно провести опыт со стандартной жидкостью (водой), то:

$$\sigma_x = \sigma_{H_2O} \frac{n_{H_2O}}{n_x} \frac{\rho_x}{\rho_{H_2O}} \quad (19.50)$$

где n_{H_2O} и n_x , ρ_{H_2O} и ρ_x — соответственно количество капель и плотности жидкостей.

Кроме

перечисленных и широко используемых, существуют достаточно доступные методы определения поверхностного натяжения, которым будет уделено внимание в соответствующих разделах (например, метод капиллярного поднятия, § 20.4).

Вопросы для самопроверки

1. Какие явления называются поверхностными и каковы причины, их вызывающие?
2. Что такое поверхностное натяжение жидкостей и в каких единицах его измеряют?
3. Какие методы используют для определения поверхностных натяжений жидкостей?
4. От каких параметров системы зависит поверхностное натяжение?
5. Сформулируйте правило Антонова. Какое значение оно имеет?
6. Что такое ПИВ и ПАВ? Как и почему они влияют на поверхностное натяжение растворов?
7. В чем заключаются явления смачивания и растекания? Как определяют угол смачивания?
8. Что такое теплота смачивания и как ее определяют? Что она характеризует?
9. Что такое коэффициент Гаркинса? Каковы условия растекания жидкостей?

10. В чем заключается инверсия смачивания и какое практическое значение она имеет?
11. Что такое когезия и адгезия? Чем они отличаются?
12. Что называют работой когезии и адгезии? Как они определяются?
13. Как влияет природа твердого тела и жидкости на смачивание и адгезию?
14. Какое значение имеют поверхностные явления для науки и практики?

ГЛАВА 20. АДСОРБЦИЯ

§20.1. Сорбция. Виды адсорбции

Наиболее распространенным поверхностным явлением является адсорбция. Ею принято называть явление изменения концентрации вещества в поверхностном слое, по сравнению с объемной фазой

(§19.3).

Адсорбция лежит в основе многих технологических процессов - синтеза, разделения, осушки, концентрирования и т.д. Не менее важную роль играет адсорбция в медицине и фармации, где она применяется не только в технологических процессах, но и непосредственно для лечебных целей, например для удаления токсинов или нормализации баланса организма.

Фундаментальное уравнение Гиббса (19.25) не позволяет описать конкретную зависимость адсорбции от концентрации, поскольку входящий в уравнение коэффициент поверхностного натяжения в ряде случаев сложным образом зависит от концентрации. В то же время любая теория адсорбции ставит своей целью вывод уравнения данной зависимости. Зависимость адсорбции от равновесной концентрации адсорбируемого вещества при постоянной температуре носит название *изотермы адсорбции*.

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по разным механизмам и носят общее название *сорбция*. Вещества-поглотители называются *сорбентами*, а поглощаемые газы или растворенные вещества - *сорбатами* или *сорбтивами*.

Различают четыре основных сорбционных процесса - *абсорбцию*, *физическую адсорбцию* (или просто *адсорбцию*), *хемосорбцию* и *капиллярную конденсацию*.

Абсорбцией называют поглощение пара или газа всем объемом твердого тела или жидкости. Этот процесс начинается проникновением

молекул газа в массу сорбента и заканчивается образованием твердого или жидкого раствора. Распространение молекул газа в твердой или жидкой фазе происходит главным образом путем диффузии. Так как в твердых веществах скорость диффузии очень мала, то абсорбция в них протекает медленно и для установления равновесия требуется значительное время. Повышение температуры ускоряет ход абсорбции. Примером абсорбции является поглощение газов и паров различными материалами (например, поглощение H_2 палладием, абсорбция CO_2 и NH_3 водой).

Адсорбция в данном разделе рассматривается как самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением (положительная адсорбция по Гиббсу).

Адсорбируемое вещество носит название *адсорбата* или *адсорбтива*, адсорбирующее - *адсорбента*.

Адсорбция является чисто поверхностным процессом, который заключается во взаимодействии молекул или ионов адсорбата (газа или растворенного вещества) с поверхностью адсорбента. В зависимости от типа связей, возникающих при взаимодействии адсорбент-адсорбат, различают следующие виды адсорбции:

Физическая адсорбция. Осуществляется обычными межмолекулярными силами с той лишь разницей, что они действуют между молекулами разных фаз. Фактически наблюдается процесс адгезии за счет сил Ван-дер-Ваальса, включая дипольную составляющую (за счет постоянных и индуцированных диполей). При адсорбции на твердой поверхности силикатного и алюмосиликатного типа в адсорбционное взаимодействие могут внести значительный вклад водородные связи. Однако при физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а поскольку связи оказываются достаточно слабыми, то наряду с процессом адсорбции возникает встречный процесс - *десорбции*, т.е. отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента. Так, например, ткань одежды, являясь дисперсной системой, легко пропитывается различными запахами за счет адсорбции газов. Иногда для удаления специфичного запаха достаточно проветрить и выстирать загрязненные ткани.

Физическая адсорбция является обратимым экзотермическим процессом, при повышении температуры адсорбция уменьшается, а десорбция увеличивается. Теплоты процесса физической адсорбции невелики и

обычно составляют 8-20 кДж/моль. Однако при наличии водородной связи на силикагеле и адсорбентах силикатного типа значение водородной составляющей энергии адсорбции достигает 25-30 кДж/моль. Важным отличием физической адсорбции является также ее *неспецифичность*, т.е. такая адсорбция неизбирательная.

Адсорбция протекает практически мгновенно, если поверхность адсорбента легко доступна для молекул адсорбата. Эта ситуация наблюдается на границе жидкость-газ и на границе с идеально гладкой твердой поверхностью. В пористых адсорбентах адсорбция протекает существенно медленнее и с тем меньшей скоростью, чем тоньше поры адсорбента.

Хемосорбция (химическая адсорбция). Этот вид адсорбции обусловлен образованием химических связей с перераспределением электронов между молекулами адсорбента и адсорбата. Хемосорбция, в отличие от физической адсорбции, процесс специфичный и зависит от природы адсорбента и адсорбата. В результате этого вида адсорбции образуются поверхностные химические соединения, которые не образуют самостоятельной фазы, но их нельзя получить в свободном виде. Наличие химических связей подтверждают высокие значения энергии хемосорбции, близкие к энергиям химических связей в объемных фазах (80-400 кДж/моль). С повышением температуры хемосорбция возрастает, подчиняясь законам химической кинетики.

При хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, могут сорбироваться не только молекулы, но и ионы, благодаря чему возникает возможность протекания реакций *ионного обмена*.

Строго разграничить физическую и химическую адсорбции не представляется возможным. В частности, при изменении температуры физическая адсорбция может перерасти в химическую и наоборот.

Примером поверхностных соединений могут служить так называемые «оксиды Шилова», образующиеся при взаимодействии кислорода с углем (углеродом).

Особенностью таких соединений является то, что в них атомы углерода сохраняют связь с остальными атомами, образующими кристаллическую решетку угля. Между атомами углерода и кислорода, образующими поверхностное соединение, нельзя установить стехиометрического соотношения, так же как и провести физическую границу раздела между объемом твердого адсорбента и возникшим химическим соединением.

Следствием образования химической связи является практическая необратимость процесса и изменение структуры не только адсорбата, но в ряде случаев и поверхности адсорбента, если величины сил адсорбции того же порядка, что и межатомных сил, определяющих структуру адсорбента.

Процессы хемосорбции, идущие на активных поверхностных центрах, являются основой промышленного гетерогенного катализа.

Как правило, процессы хемосорбции приводят к образованию монослоя адсорбата на поверхности, в то время как физическая адсорбция на твердой поверхности достаточно часто оказывается *полислойной*, т.е. в несколько слоев, что приводит к еще одному типу адсорбционных явлений - *капиллярной конденсации*.

Капиллярная конденсация - процесс сжижения пара в порах твердого адсорбента.

Твердые адсорбенты могут быть непористыми или иметь поры различного диаметра. Согласно М.М. Дубинину, их классифицируют по размеру радиуса $r_{\text{пор}}$:

Микропоры $r < 0,6-0,7$ нм.

Супермикропоры - $0,6-0,7 < r < 1,5-1,6$ нм.

Мезопоры - $1,5-1,6 < r < 100-200$ нм.

Макропоры $r > 100-200$ нм.

Для адсорбентов, в которых радиус кривизны мениска жидкости сравним с радиусом пор, может наблюдаться процесс капиллярной конденсации.

§20.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло-Траубе

Одной из главных задач при исследовании адсорбции является установление связи между адсорбционной способностью и составом вещества, количественной характеристикой которой выступает величина *поверхностной активности*, обозначаемая (в честь Гиббса) символом g :

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} \quad (20.1)$$

Поверхностная активность представляет собой изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации растворенного вещества на

единицу. Размерность g (Дж-м/моль) или (Н-м²/моль); при расчетах по уравнению (20.1) концентрация измеряется в моль/м³.

С учетом (20.1) уравнение Гиббса (19.26) принимает вид:

$$\Gamma = \left(\frac{c}{RT} \right) g \quad (20.2)$$

из которого

следует, что при одинаковых концентрациях растворов разной природы их поверхностная активность прямо пропорциональна адсорбции и поэтому может быть использована для сравнения адсорбционной способности разных веществ.

Обратим основное внимание на адсорбцию поверхностно активных веществ (ПАВ). Для ПАВ, ввиду понижения поверхностного натяжения с ростом концентрации, g имеет положительное значение. В водных растворах величина g , как правило, увеличивается с уменьшением полярности. Например, у органических кислот она выше, чем у их солей, для молекул с большим числом полярных групп значения g невелики и адсорбция их незначительна (в частности, для растворов сахарозы в воде σ практически неизменна). Большую роль играет также природа полярной части и строение неполярного радикала. Так, если в молекуле ароматического соединения присутствуют две полярные группы, например ОН-, наиболее активными будут ортоизомеры, если из двух замещающих групп одна является полярной, например NO₂, а другая неполярной, например, СН₃, то наибольшая поверхностная активность будет у параизомера.

Поверхностная активность соединения тем больше, чем сильнее выражена полярная асимметрия молекулы. Влияние неполярной части молекулы ПАВ на поверхностную активность наиболее ярко прослеживается в гомологических рядах. На рис. 20.1 представлены изотермы поверхностного натяжения для гомологического ряда органических кислот. Аналогичные результаты получены для гомологических рядов спиртов, аминов и др. Обобщая их, Дюкло и Траубе сформулировали правило (*правило Дюк-ло-Траубе*):

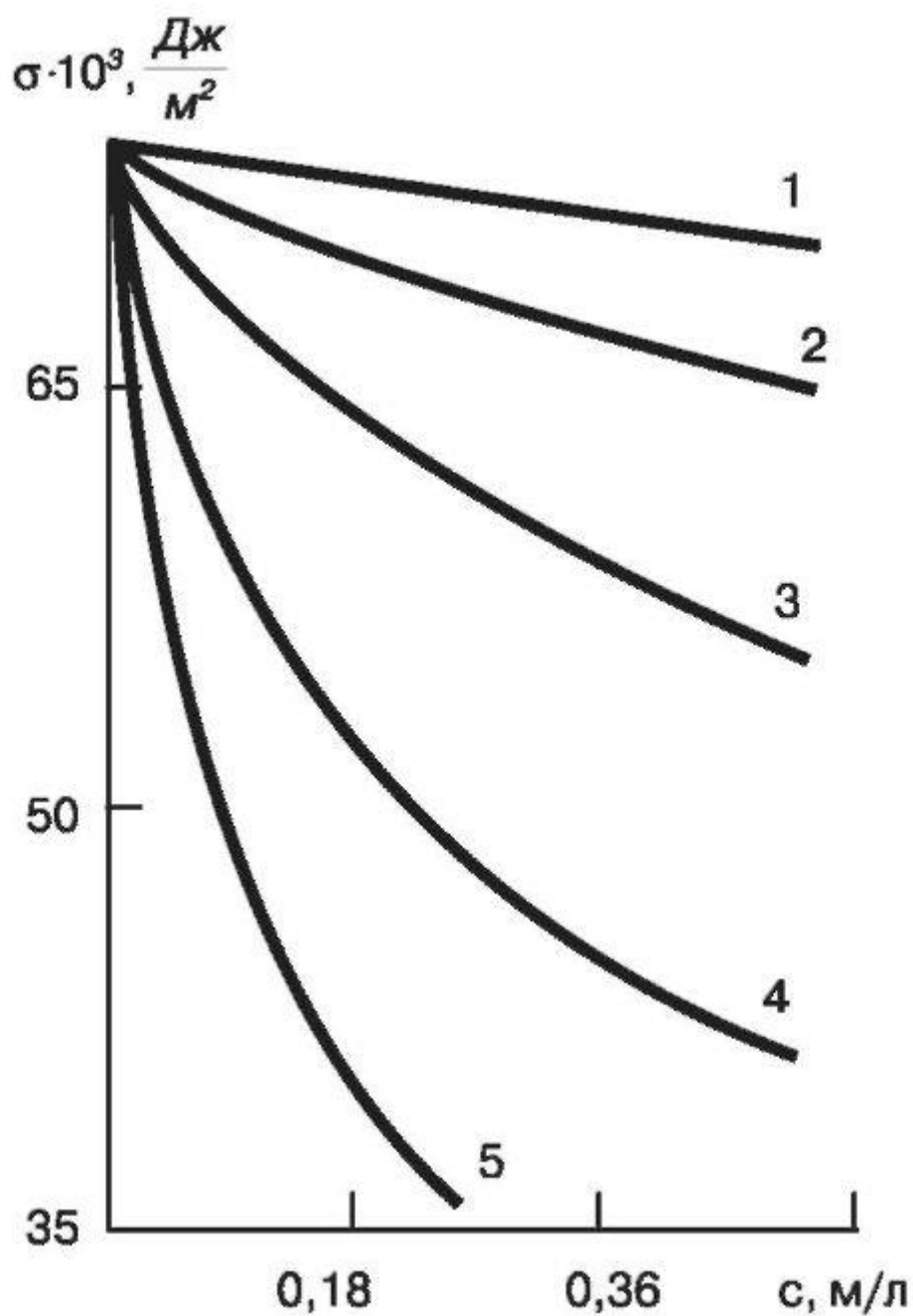


Рис.

20.1. Изотермы поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ - органических кислот: 1 - муравьиная; 2 - уксусная; 3 - пропионовая; 4 - масляная; 5 - изовалериановая

Увеличение углеводородной цепи на одно звено (CH_2 -группу) приводит к увеличению поверхностной активности гомолога в водном растворе в 3/3,5 раза¹.

Таким образом, для двух соседних гомологов справедливо соотношение:

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5 \quad (20.3)$$

где β -

коэффициент Траубе.

Сравнение поверхностных активностей и расчет коэффициента Траубе следует проводить в области концентраций, где поверхностная активность не зависит от концентрации. Поэтому используют понятие *максимальной поверхностной активности*² - поверхностной активности при концентрации вещества, стремящейся к нулю:

$$g_{\max} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(- \frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (20.4)$$

При

адсорбции в системе уменьшается энергия Гиббса, а совершаемая при этом работа адсорбции ($W_{\text{adc}} = -\Delta G$) тем больше, чем длинее углеводородная цепь. Лэнгмюр рассчитал, что разность, соответствующая работе перехода одного моля CH_2 -групп из воды в воздух, постоянна в гомологических рядах и при средних температурах равна приблизительно 3 кДж/моль.

¹ В других растворителях или на границе жидкость-жидкость коэффициент Траубе имеет другое значение.

² В ряде учебников только эту величину считают поверхностной активностью (по П.А. Ребиндеру).

Правило Траубе имеет важное теоретическое и практическое значение. В частности, благодаря ему были синтезированы высокоактивные ПАВ с длинными цепями. Интересно отметить, что рост длины цепи и увеличение g приводит к уменьшению растворимости, и гомологи образуют нерастворимые пленки на поверхности воды.

§20.3. Адсорбция на границе раздела жидкость-газ. Анализ изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение размеров молекул ПАВ

Рассмотрим физическую адсорбцию молекул ПАВ на границе рас- твор-газ. Это наиболее простой вариант адсорбции, поскольку поверхность жидкости однородна и полностью доступна для молекул адсорбата. Помимо этого, адсорбционный слой является *мономолекулярным*.

Для получения уравнения изотермы адсорбции обратимся к уравнению Шишковского (19.24), описывающему изменение поверхностного натяжения раствора ПАВ, обусловленного адсорбцией

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac) \quad (20.5)$$

Продифференцируем его:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -A \cdot B \frac{1}{1 + Ac} \quad (20.6)$$

Подставим результат дифференцирования (20.6) в уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (20.7)$$

с учетом того, что $B = RT\Gamma_\infty$, $A \equiv K$ и окончательно получим уравнение:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc} = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (20.8) \quad \text{Уравнение}$$

(20.8) подобно уравнению Ленгмюра, выведенному им для границы раздела твердое тело - газ и твердое тело - жидкость. Незначительное отличие заключается в том, что в случае адсорбции из растворов на границу жидкость-газ можно пренебречь разницей между гиббсовской адсорбцией (Γ и абсолютной адсорбцией (A), используемой при выводе уравнения Ленгмюра (см. § 20.4). Величина константы K , характеризующей адсорбционное равновесие, в значительной мере зависит от температуры и природы адсорбата.

Анализируя изотермы поверхностного натяжения для соседних гомологов, описываемых уравнением Шишковского (рис. 20.1), можно показать, что отношение поверхностных активностей соседних гомологов соответствует отношению констант адсорбционного равновесия:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{K_{n+1}}{K_n} = 3 \div 3,5 \quad (20.9)$$

Изотермы адсорбции гомологического ряда ПАВ, удовлетворительно описываемые уравнением Ленгмюра, представлены на рис. 20.2.

Изотермы содержат три участка: начального линейного, среднего в виде отрезка параболы и конечного линейного, идущего параллельно оси абсцисс.

При малых концентрациях, когда $K \cdot c \ll 1$, величиной $K \cdot c$ в знаменателе можно пренебречь и уравнение (20.8) принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot c \quad (20.10)$$

соответствующий начальному участку кривой адсорбции (рис. 20.2). Расположение молекул ПАВ на поверхности такого раствора отвечает двумерному газу (рис. 19.17 а), и поэтому (20.10) имеет вид, подобный уравнению Генри (§3.6).

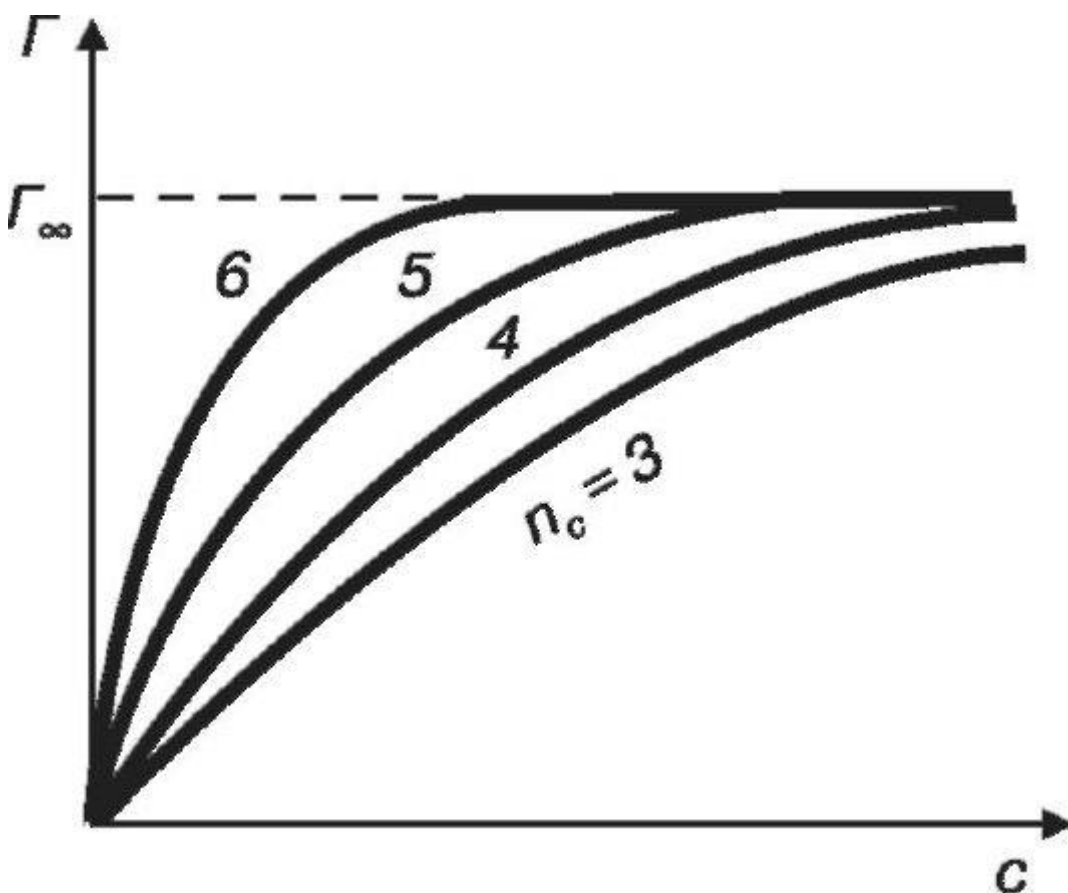


Рис.

20.2.Изотермы адсорбции на границе раствор-газ для гомологического ряда ПАВ - органических кислот: 3 - пропионовая; 4 - масляная; 5 - изовалериановая, 6 - капроновая (номера изотерм, соответствуют номеру кривых на рис. 20.1)

При больших концентрациях $Kc \gg 1$ и в знаменателе уравнения (20.8) можно пренебречь единицей. Тогда:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \quad (20.11)$$

что

соответствует области насыщения на изотерме адсорбции (рис. 20.2), области в которой заканчивается формирование монослоя (рис. 19.17 в). Структура адсорбционного слоя в этой области, так же как и в случае конденсированной пленки, позволяет рассчитать размеры молекул исходя из величины предельной адсорбции Γ_{∞}

Значения K и Γ_{∞} могут быть легко определены графически, если приравнять обратные величины уравнения (20.8):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K c} \quad (20.12)$$

График

(20.12) в координатах $(1/\Gamma) - (1/c)$ представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, численно равный $(1/\Gamma_{\infty})$, а тангенс ее наклона относительно оси абсцисс соответствует величине $(1/K\Gamma_{\infty})$.

Начальные участки изотерм адсорбции в гомологическом ряду значительно расходятся (рис. 20.2), что обусловлено различной адсорбционной способности гомологов (согласно константам K), однако в пределе величина Γ_{∞} имеет практически одинаковую величину для всех членов гомологического ряда, т.к. размер полярной части их молекул одинаков. Исходя из модельных представлений о монослое (рис. 19.17 в), зная Γ_{∞} , легко вычислить параметры молекул ПАВ:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_{\infty}} \quad \delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho} \quad (20.13)$$

где S_0 -

площадь сечения молекулы (м^2), соответствующая размеру полярной группы, N_A - число Авогадро (моль^{-1}), δ - длина молекулы (м), M и ρ соответственно молярная масса (кг/моль) и плотность (кг/м^3) ПАВ.

По данным, полученным Ленгмюром, для гомологического ряда жирных кислот $S_0 = 20 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 0,2 \text{ нм}^2$, для спиртов $S_0 = 0,25 \text{ нм}^2$, что хорошо согласуется с результатами определения параметров молекул ПАВ другими способами.

§20.4. Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции

Твердые адсорбенты. Твердые адсорбенты - это природные и искусственные материалы с большой наружной или внутренней поверхностью, на которой происходит адсорбция из граничащих с ней газов или растворов. Непористые адсорбенты (микрочастицы оксидов и солей) обладают только наружной поверхностью. Однако если непористые частицы (графитированная сажа, белая сажа, аэросил) находятся в высокодисперсном состоянии, то при формировании из них таблеток или порошковых мембран в системе возникают поры, являющиеся промежутками между зернами. Для пористых адсорбентов (активные угли, силикагели, алюмогели, цеолиты и др.) характерна внутренняя пористость, причем форма и размер пор в значительной мере зависят от природы и метода получения адсорбента. В табл. 20.1 представлены некоторые характеристики пористых адсорбентов. На практике большинство промышленных адсорбентов характеризуется широкой полидисперсностью и относится к адсорбентам смешанного типа.

Таблица 20.1. Типы адсорбентов и их характеристики

Адсорбенты	Радиус пор, нм	$S_{уд}$, м ² /кг	Представители	Примечания
Непористые	–	1–500	Оксиды, соли	
Макропористые	больше 100	$(0.5–2) \cdot 10^3$		
Переходно-пористые	2–100	$(0.1–5) \cdot 10^5$	Силикагели, алюмогели, алюмосиликаты	Характерны процессы капиллярной конденсации
Микропористые	0.5–2.0	$(0.5–1) \cdot 10^6$	Цеолиты, некоторые активные угли	Используют в качестве молекулярных сит

Классификация приводится в соответствии с работами М.М. Дубинина.

Наиболее важной характеристикой твердых адсорбентов, помимо природы и характера распределения пор по размерам, является величина удельной поверхности $S_{уд}$ (м²/кг), определяющая во многом их сорбционную способность.

Согласно современным представлениям, никаких особых сил, за счет которых происходит адсорбция, не существует. Адсорбционные силы - это химические или межмолекулярные силы, действующие между молекулами разных фаз. Однако до настоящего времени механизмы адсорбции на твердых адсорбентах выяснены не полностью. В зависимости от природы границы раздела фаз адсорбция на твердой поверхности может происходить из газовой фазы (граница раздела твердое тело - газ) или из раствора (твердое тело - раствор), носить химический или физический характер, быть молекулярной или ионной,

моно- или полимолекулярной и т.д. Вид адсорбции в значительной мере зависит от внешних условий - температуры, давления, концентрации. На одном и том же адсорбенте механизм сорбции может соответствовать как физической, так и химической адсорбции. Например, адсорбция кислорода на угле при низких температурах физическая, а при высоких температурах химическая - образуются поверхностные оксиды.

Сложность теоретического описания всех наблюдаемых видов адсорбции связана также с физической неоднородностью поверхности твердых адсорбентов, т.е. с наличием на поверхности участков с различной адсорбционной активностью, геометрическими факторами (пористостью), особенностями кинетики адсорбции.

В частности, при изучении адсорбции на твердых адсорбентах необходимо учитывать, что адсорбционное равновесие может устанавливаться очень медленно, так как скорость процесса лимитируется наиболее медленной стадией - диффузией. Даже в условиях адсорбции с перемешиванием на мелкопористых адсорбентах адсорбционное равновесие наступает медленно, иногда лишь по истечении нескольких суток.

При адсорбции на твердой поверхности следует учитывать не стандартно рассматриваемое в объеме точечное взаимодействие между отдельными молекулами (атомами), а то, что при адсорбции молекулы адсорбата взаимодействуют с некоторым множеством атомов адсорбента, т.е. с некоторым объемом твердой фазы. Адсорбционные силы оказываются достаточно дальнедействующими, говорят о поле адсорбционных сил. В зависимости от интенсивности силового поля и под влиянием различных внешних условий могут образовываться адсорбционные слои толщиной в одну (мономолекулярная адсорбция) или в несколько молекул (полимолекулярная адсорбция), толщиной до нескольких сотен нм.

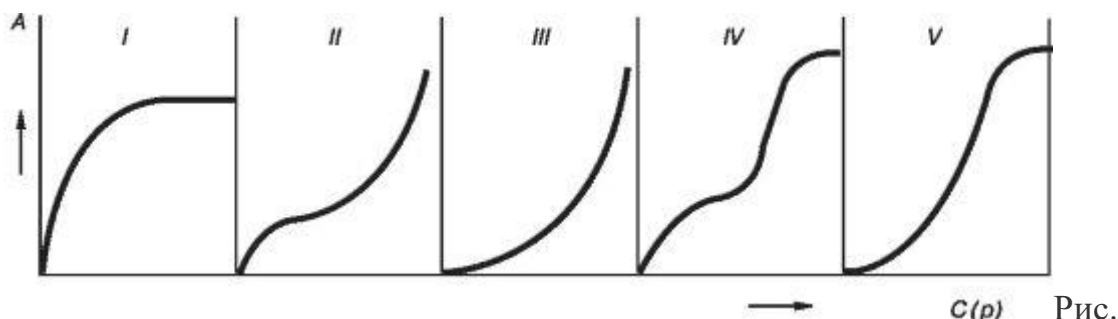
В настоящее время можно выделить пять основных типов экспериментально получаемых изотерм адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах (рис. 20.3).

Тип I - изотерма мономолекулярной (ленгмюровской) адсорбции, встречающаяся достаточно редко, например в случае непористых и макропористых адсорбентов. Тип II - S-образная кривая в области средних давлений; не достигающая предела адсорбции и характерная для полимолекулярной адсорбции. Тип III - кривая без перегибов с монотонным ростом при полимолекулярной адсорбции, характерная для поверхностей со

слабой адсорбционной способностью. Изотермы IV и V типов представляют собой изотермы II и III типов, осложненные капиллярной конденсацией. Универсальной единой теории адсорбции на твердых адсорбентах сегодня не существует.

Экспериментальное изучение адсорбции твердыми адсорбентами. При изучении адсорбции на твердой поверхности, в отличие адсорбции на жидкостях, вместо гиббсовской адсорбции Γ используют так называемую *абсолютную адсорбцию* A , которая соответствует полному количеству адсорбированного вещества в расчете на единицу массы адсорбента. В общем случае $A \geq \Gamma$, однако для ПАВ, ввиду их высокой адсорбционной способности, можно пренебречь концентрацией в объеме по сравнению с очень высокой концентрацией в адсорбционном слое и принять $A \sim \Gamma$. Тем не менее, учитывая, что большинство методов измерения адсорбции на твердой поверхности позволяют определить абсолютную адсорбцию, будем при анализе адсорбции на твердой поверхности использовать A .

Методы определения количества адсорбированного вещества из газовой фазы могут быть сведены к двум основным группам - весовым и объемным. В первом случае взвешивают навески адсорбента в чашечке, соединенной с микровесами, внутри эвакуированной системы. Затем



20.3. Основные типы изотерм адсорбции на твердых адсорбентах

вводят порцию газа и определяют увеличение массы адсорбента к моменту установления равновесия. В объемном методе адсорбент приводят в соприкосновение с определенным объемом газа, количество которого известно по измерениям V , p и T на основе газовых законов. Измеряя те же параметры после адсорбции, находят по разности количество адсорбированного газа.

В случае адсорбции из растворов процесс выглядит следующим образом. Определенные навески адсорбента вносят в одинаковые объемы растворов адсорбируемого вещества различной исходной концентрации и выдерживают при постоянной температуре до установления адсорбционного равновесия.

Величину адсорбции находят, определив концентрацию раствора до начала адсорбции и после установления равновесия:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c_{равн})V}{m} \quad (20.14)$$

где c_0 и $c_{равн}$ -

соответственно начальная и равновесная концентрации раствора (моль/л); V - объем раствора (л); m - масса навески адсорбента (кг); x - количество адсорбированного вещества (моль). Адсорбция, рассчитанная по (20.14), имеет размерность (моль/кг), что согласуется с общепринятым измерением адсорбции на твердом адсорбенте в расчете на единицу массы. Такая размерность обусловлена трудностями определения размера поверхности твердой фазы.

При известной величине поверхности не составляет труда соотносить полученные результаты к единице площади сорбента, т.е. выразить A в (моль/м²):

$$A = \frac{x}{m \cdot S_{уд}} \quad (20.15)$$

Уравнение

Фрейндлиха. Одним из первых эмпирических уравнений, предложенных для описания адсорбции газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов в случае, когда изотерма адсорбции по виду напоминает параболу, является уравнение Фрейндлиха:

$$A = \frac{x}{m} = K \cdot p^{1/n} \quad \text{или} \quad A = \frac{x}{m} = K \cdot c^{1/n} \quad (20.16)$$

где K и n -

константы; p и c - равновесные давление и концентрация адсорбата.

Константа K колеблется в широких пределах и зависит от

природы адсорбента и адсорбата, а также от температуры.

Константа K представляет собой величину адсорбции при давлении или концентрации, равных единице. Константа $1/n$ - адсорбционный показатель, ее значения обычно лежат в пределах 0,1-1 и зависят от природы адсорбата и температуры. С повышением температуры константа K уменьшается, а $1/n$ - увеличивается.

Уравнение Фрейндлиха удобно использовать в логарифмической форме:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c \quad (20.17)$$

представляющей в логарифмических координатах уравнение прямой линии с тангенсом угла наклона $(1/n)$ и свободным членом $\lg K$.

Несмотря на существенные приближения, приемлемые только при средних концентрациях и мономолекулярной адсорбции, уравнение Фрейндлиха широко используется как при обработке экспериментальных данных, так и в инженерных расчетах.

Теория адсорбции Ленгмюра. В 1915 г. И. Ленгмюр предложил теорию мономолекулярной адсорбции для адсорбции на твердой поверхности из газов и жидкой фазы. Как оказалось впоследствии она с успехом может быть использована для широкого интервала концентраций (давлений) не только границ раздела твердое тело - газ, твердое тело - жидкость, но и жидкость-жидкость, жидкость-газ.

Рассмотрим наиболее простой случай адсорбции на границе раздела твердое тело - газ. При выводе уравнения делаются пять предположений:

- 1) Адсорбционные силы подобны силам основных валентностей и действуют на малых расстояниях.
- 2) Адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а лишь определенные активные центры³.
- 3) Адсорбированные молекулы локализованы на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых удерживает только одну молекулу адсорбата, причем молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой.
- ³ В частности, выступы на шероховатой поверхности - ребра, углы, вершины многогранников, обладающие большим числом ненасыщенных химических связей - являются центрами хемосорбции, в то время как центры физической адсорбции располагаются в основном во впадинах, трещинах, зазорах.
- 4) Адсорбированные молекулы могут удерживаться адсорбционными центрами в течение определенного промежутка времени, спустя который они десорбируются, освобождая адсорбционный центр для других молекул.
- 5) Адсорбционные центры энергетически равноценны.

В результате адсорбции, удовлетворяющей сделанным предположениям, образуется мономолекулярный слой, между молекулами которого и граничной фазой устанавливается динамическое адсорбционно-десорбционное равновесие,

поэтому вывод уравнения Ленгмюра может быть проведен как с помощью кинетического, так и термодинамического⁴ подхода. В равновесии скорости адсорбционного ($v_{адс}$) и десорбционного ($v_{дес}$) процессов равны:

$$v_{адс} = v_{дес} \quad (20.18)$$

Приняв общую поверхность за единицу и обозначив долю общей поверхности, занятую адсорбированными молекулами, через Θ , получим для свободной (незанятой) поверхности $S_{своб} = 1 - \Theta$. Величина Θ по своему физическому смыслу равна отношению количества адсорбированного вещества A к максимально возможной A_{∞} т.е. $\Theta = A/A_{\infty}$ где A_{∞} - предельная адсорбция.

Скорость адсорбции молекул газа пропорциональна давлению газа и свободной поверхности адсорбента:

$$v_{адс} = k_{адс} p (1 - \Theta) \quad (20.19),$$

где $k_{адс}$ - константа скорости адсорбции при заданной температуре. Скорость десорбции газа зависит только от числа адсорбированных молекул и пропорциональна доле занятой поверхности адсорбента:

$$v_{дес} = k_{дес} \Theta \quad (20.20)$$

где $k_{дес}$ - константа скорости процесса десорбции.

⁴ Вывод уравнения Ленгмюра можно провести через закон действующих масс, рассматривая процесс адсорбции как реакцию взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбционным центром.

В состоянии адсорбционного равновесия согласно (20.18) имеем:

$$k_{адс} p (1-\Theta) = k_{дес} \Theta \quad (20.21)$$

где p — давление газа в состоянии равновесия адсорбции.

Решая (20.21), находим:

$$\frac{k_{адс}}{k_{дес}} \equiv K = \frac{\Theta}{p(1-\Theta)} \quad (20.22)$$

откуда относительно Θ получим:

$$\Theta = \frac{Kp}{Kp+1} \quad \text{или} \quad \frac{A}{A_{\infty}} = \frac{Kp}{Kp+1} \quad (20.23)$$

что соответствует уравнению Ленгмюра для адсорбции газов:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{Kp+1} \quad (20.24)$$

Для адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{Kc+1} \quad (20.25)$$

где c -

концентрация адсорбата в состоянии адсорбционного равновесия.

Уравнение Ленгмюра включает две константы K и A_{∞} . Константа K представляет собой константу равновесия адсорбционного процесса (см.(20.22)), численно равную отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции. Она тем больше, чем сильнее выражено сродство данного адсорбата к адсорбенту. На величину K существенно влияет температура: чем выше ее значение, тем меньше K , поскольку с повышением температуры усиливается процесс десорбции.

Константа A_{∞} представляет собой предел адсорбции или предельную емкость адсорбента. Она зависит от числа адсорбционных центров на единице поверхности и размеров молекул адсорбата. Чем крупнее молекула адсорбата, тем больше площадь, занимаемая ею в адсорбционном слое, и тем меньше величина A_{∞} . Так, молекула азота на твердой поверхности занимает площадь $S_0 = 0,162 \text{ нм}^2$, в то время как молекула красителя метиленового синего - около 70 нм^2 .

Полагая, что предельной адсорбции соответствует состояние, при котором молекулы адсорбата заполняют всю поверхность, исходя из A_{∞} можно рассчитать удельную поверхность - важнейшую характеристику твердого адсорбента:

$$S_{y\partial} = A_{\infty} N_A S_0 \quad (20.26)$$

где N_A -

постоянная Авогадро.

Уравнение Ленгмюра является наиболее полным и общим для мономолекулярной адсорбции, описывая с различными приближениями все три области изотермы адсорбции (рис.20.2).

В настоящее время показано, что уравнение Ленгмюра наиболее точно описывает адсорбцию на границе жидкость-газ. В случае адсорбции на твердой поверхности оно справедливо лишь при адсорбции на непористом адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Многие реальные поверхности, как правило, не обладают такими свойствами.

Полимолекулярная адсорбция. Теории Поляни и БЭТ. Если адсорбция протекает с образованием полимолекулярного адсорбционного слоя, то изотерма адсорбции отличается от ленгмюровской и имеет более сложный вид. Возможность образования полимолекулярных слоев рассматривалась в потенциальной теории М. Поляни (1915).

Поляни рассматривает нелокализованную физическую адсорбцию, обусловленную вандерваальсовыми силами между адсорбентом и адсорбатом. Кроме того, теория адсорбции Поляни допускает существование на поверхности твердых адсорбентов адсорбционных сил, действующих на значительном расстоянии от поверхности. По мере удаления от поверхности эти силы уменьшаются и на некотором расстоянии доходят до нуля. С приближением к поверхности адсорбента адсорбционные силы возрастают, но только до определенного предела, после чего они снова начинают падать, доходя до нуля, и переходят в силы отталкивания. Таким образом, в некоторой зоне вблизи поверхности создается равномерно распределенное объемное адсорбционное поле. Молекулы газа, попадая в адсорбционное поле, притягиваются, в результате чего создается полимолекулярный слой, плотность которого убывает по нормали к поверхности адсорбента (подобно атмосфере воздуха).

Теория Поляни не дала математического выражения изотермы адсорбции, однако ее представления положены в основу современной теории объемного заполнения пор адсорбента молекулами адсорбата.

С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер (1935-1940) создали наиболее общую теорию полимолекулярной адсорбции (сокращенно - теория БЭТ), в которой описание

процессов адсорбции осуществляется методами статистической физики. Используя ряд положений теории Ленгмюра, они сделали дополнительное допущение об образовании на поверхности адсорбента последовательных комплексов между адсорбционным центром и одной, двумя, тремя и т.д. молекулами газа, причем возможно построение последующих адсорбционных слоев при незаконченном первом. Первый слой адсорбата образуется в результате действия вандерваальсовых сил между адсорбентом и адсорбционным центром, последующие - в результате конденсации молекул пара⁵. В результате на активных центрах поверхности адсорбента могут образовываться конденсированные полимолекулярные слои. Авторы теории получили приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, которое широко применяется для определения удельной поверхности и теплоты адсорбции.

Капиллярная конденсация. Полимолекулярная *адсорбция паров* на мезопористых поверхностях может протекать по механизму капиллярной конденсации. Сначала в порах образуется полислой адсорбата. Затем происходит конденсация паров, в результате чего в порах образуется жидкость, которая и заполняет капилляры. Конденсация происходит при давлении близком к давлению насыщенного пара p_0 . Поскольку экспериментальное значение поглощенного количества паров (x) всегда представляет собой суммарную величину, включающую в себя как собственно адсорбированное, так и конденсированное количество адсорбата, при $p-p_0$ на изотерме адсорбции наблюдается резкий подъем и расщепление кривой на две ветви - адсорбционную (I) и десорбционную (II) (рис. 20.4) при некотором значении $p = p_k$ (петля гистерезиса).

Теория капиллярной конденсации базируется на эффекте Томсона, согласно которому давление насыщенного пара зависит от кривизны поверхности. Над вогнутой поверхностью давление насыщенного пара

⁵ Конденсация также обусловлена вандерваальсовыми силами, но действующими между одинаковыми молекулами.

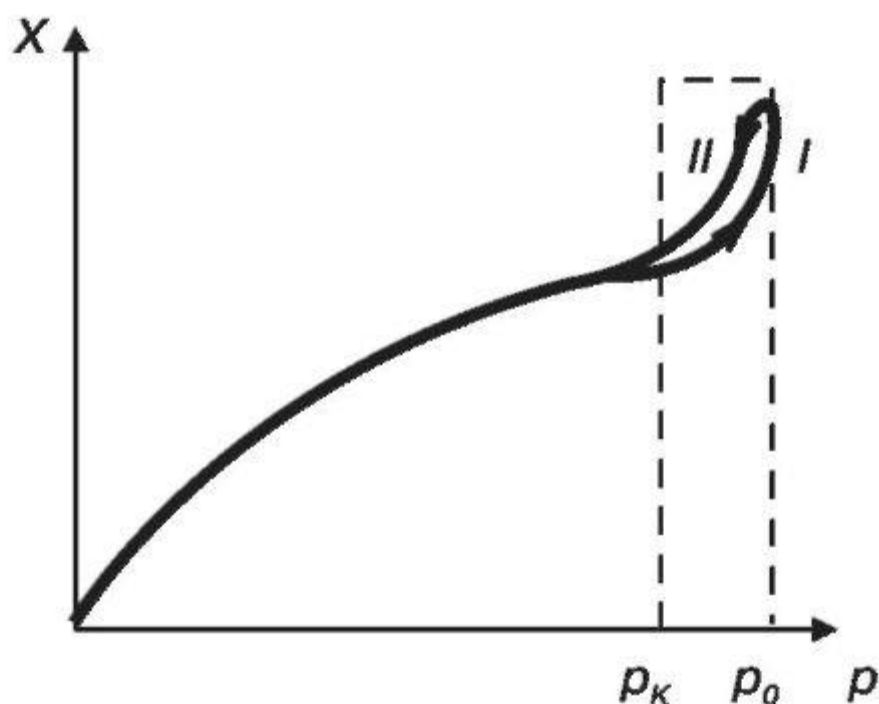


Рис.

20.4. Изотерма адсорбции, осложненная капиллярной конденсацией

понижено по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью, а над выпуклой, наоборот - повышено. Эффект описывается уравнением Томпсона-Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\sigma_{жс} V_M}{rRT} \quad (20.27)$$

где p и p_0 - давление насыщенного пара над плоской и искривленной поверхностью, V_M - молярный объем жидкости, r - радиус кривизны. Знак «+» относится к выпуклой, а знак «-» - к вогнутой поверхности.

Если адсорбирующаяся в порах адсорбента жидкость смачивает стенки капилляров, то при полимолекулярной адсорбции возникает вогнутый мениск и давление паров, необходимое для начала капиллярной конденсации, существенно ниже, чем для конденсации на плоской поверхности. Из уравнения (20.27) следует, что чем меньше радиус кривизны мениска, тем ниже давление насыщенного пара. Так, для мениска воды с $r = 100$ нм отношение давлений равно $p/p_0 = 0,99$, а для $r = 10$ нм - $p/p_0 = 0,9$.

Эффект Томсона приводит к тому, что в капиллярно-пористых телах с достаточно малыми размерами пор капиллярная конденсация возникает при более низких, чем p_0 , давлениях (p_k на рис. 20.4), и первыми в адсорбенте заполняются жидкостью поры с меньшим размером капилляров.

Наличие петли гистерезиса в области капиллярной конденсации связывают с неравновесным характером процесса конденсации, обусловленным наличием в капиллярах следов воздуха, изменяющих кривизну поверхности мениска. При десорбции же воздух уже вытеснен, и все параметры приближаются к равновесным. Этим объясняется более высокое положение десорбционной ветви изотермы адсорбции.

Следует отметить, что теория капиллярной конденсации, не являясь собственно адсорбционной, относится лишь к малой области изотермы

(вблизи p_0), однако по данным изотермы адсорбции в области капиллярной конденсации может быть определено распределение пор по размерам, что является одной из важнейших характеристик адсорбента.

Следствием значительного искривления поверхности в тонких капиллярах является возникновение так называемого *капиллярного давления* Δp :

$$\Delta p = p_r - p_0 \quad (20.28)$$

где p_r и p_0 - соответственно давление над мениском радиусом r и плоской поверхностью.

Для вогнутого мениска давление пара ниже, чем над плоской поверхностью ($\Delta p < 0$), для выпуклого - выше ($\Delta p > 0$). В результате жидкость, смачивающая поверхность капилляра, поднимается, а не смачивающая опускается в нем на высоту, компенсирующую разность давления (рис. 20.5). Высота поднятия жидкости в капилляре h может быть рассчитана по формуле:

$$h = \frac{2\sigma_{жж}}{r\rho g} \quad (20.29)$$

где $\sigma_{жж}$ и ρ - соответственно поверхностное натяжение и плотность жидкости, r - радиус капилляра, g - сила тяжести.

Высота поднятия h , для тонких капилляров может достигать значительных величин. Так, вода в капиллярах $r = 1$ мкм поднимается на высоту 15 м, а при $r = 1$ нм на 15 км. Капиллярное поднятие играет большую роль в различных областях, где имеются капиллярно-пористые системы (почвы, растения и т.д.).

Капиллярный эффект, кроме всего прочего, позволяет по высоте поднятия жидкости в капилляре известного размера определять поверхностное натяжение (см. (20.29)).

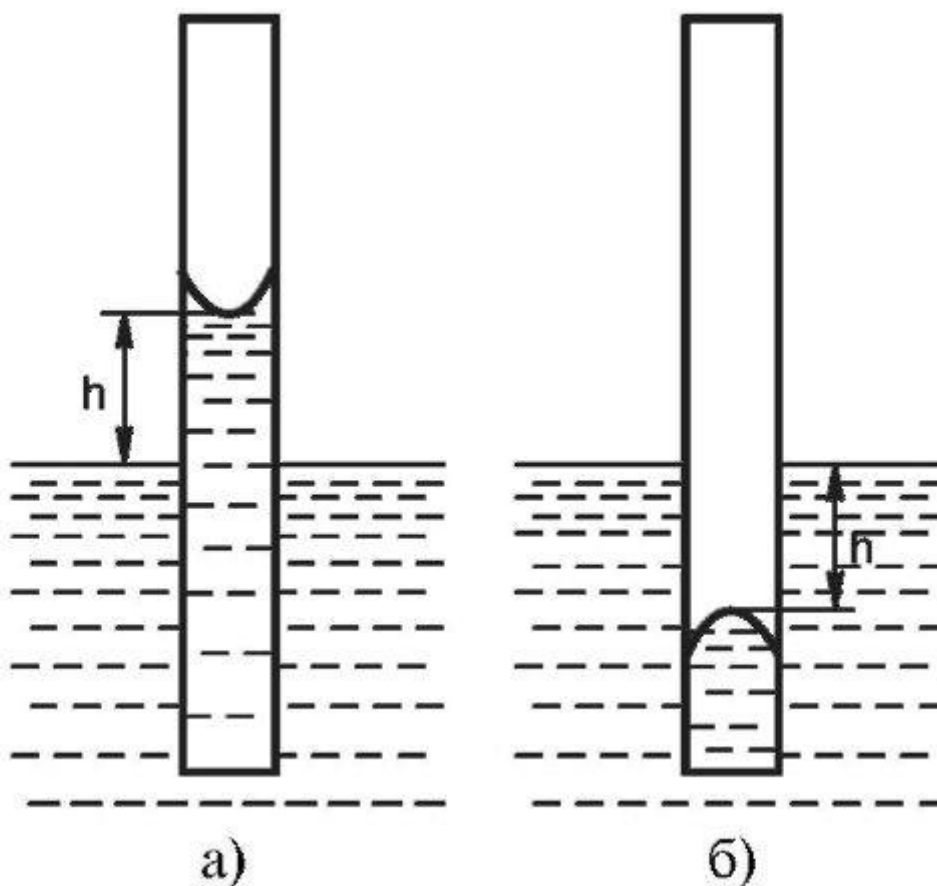


Рис.

20.5. Капиллярное поднятие (а), опускание (б) жидкости

§20.5. Закономерности адсорбции на твердых адсорбентах. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах

При изучении адсорбции на ровной поверхности в первую очередь следует учитывать природу адсорбента и адсорбата, их взаимное сродство. Чем сильнее взаимодействие адсорбент-адсорбат, тем выше константа K в уравнении Ленгмюра и тем больше величина адсорбции (A) при тех же равновесных давлениях и концентрациях. Как правило, сродство адсорбента к адсорбату тем сильнее, чем больше их склонность к образованию связей одной природы, например к ди-поль-дипольному взаимодействию или к образованию водородных связей.

На плоской поверхности графитированной сажи ввиду склонности ее к дисперсионным взаимодействиям сильнее адсорбируются неполярные органические соединения. В то же время на поверхности оксидов обычно присутствуют гидроксильные группы, способные образовывать водородные

связи. Как следствие, на таких поверхностях прочно удерживаются вода, спирт и др.

Значительную роль в адсорбции имеет и когезионное взаимодействие между молекулами адсорбата. В случае мономолекулярной адсорбции увеличение сил когезии приводит к ослаблению взаимодействия адсорбент-адсорбат и уменьшению K и соответствующему изменению A . При полимолекулярной адсорбции величина адсорбции A может увеличиваться с усилением взаимодействия адсорбат-адсорбат. При значительных когезионных взаимодействиях конденсация адсорбированного вещества на поверхности начинается при более низких давлениях, чем для веществ, обладающих слабыми когезионными силами.

Молекулярная адсорбция из растворов. Адсорбция молекул из раствора, по сравнению с процессом адсорбции газов, является более сложным процессом, что обусловлено взаимодействием молекул жидкости между собой и наличием, как минимум, двух компонентов, способных сорбироваться (растворитель и растворенное вещество).

При мономолекулярной адсорбции возникает конкуренция между молекулами растворителя и растворенного вещества за адсорбционные центры, поверхностные избытки компонентов раствора могут оказаться разными по знаку. При введении в раствор третьего компонента может происходить *обменная адсорбция*, обусловленная более высоким сродством данного вещества к твердой фазе.

Общей теории адсорбции из растворов сегодня не существует, приведем здесь наиболее общие закономерности.

1. Правило Дюкло-Траубе (§20.2), выведенное для адсорбции ПАВ на поверхности раствор-газ, в ряде случаев применимо к адсорбции из растворов на твердой поверхности. Использование уравнения Ленгмюра в области начальных участков изотермы часто дает увеличение константы K в три, три с половиной раза при удлинении цепи на одно звено. Адсорбционная способность возрастает в гомологическом ряду, а в случае *конкурентной адсорбции* преимущественно адсорбируется вещество с большей молекулярной массой. Явление наблюдается в ферментативных процессах (например, при расщеплении пептонов пепсином) - продукты распада оказываются менее поверхностно-активными, чем исходные вещества, и уступают место в поверхностном слое фермента новым макромолекулам.

2. Сродство к адсорбенту в случае растворов определяется не только свойствами адсорбента и адсорбата, но и растворителя. Например, бензол из раствора в н-гексане хорошо адсорбируется на силикагеле, с которым практически не взаимодействует н-гексан. Если в качестве адсорбента использовать графитированную сажу, то бензол и растворитель н-гексан адсорбируются практически в равном количестве.

Для оценки адсорбируемости веществ, связанной с полярностью всех участников процесса, используется *правило уравнивания полярностей Ребиндера (1927)*. Согласно этому правилу процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

Наиболее показательно данное правило при подборе адсорбента для адсорбции ПАВ, всегда обладающего промежуточной полярностью. Так, при адсорбции бензойной кислоты из водного раствора применяют неполярный адсорбент - уголь, для адсорбции ее из раствора в бензоле - полярный адсорбент, например, силикагель. Если использовать силикагель для адсорбции бензойной кислоты из водного раствора, то в значительной мере будут адсорбироваться молекулы воды, создавая неблагоприятные условия для адсорбции кислоты.

Молекулы ПАВ при адсорбции существенно понижают поверхностное натяжение, ориентируясь определенным образом (рис. 20.6). Так, при адсорбции из воды на уголь полярные группы обращены к воде, а неполярный радикал к углю (рис. 20.6a), молекула кислоты делает не-

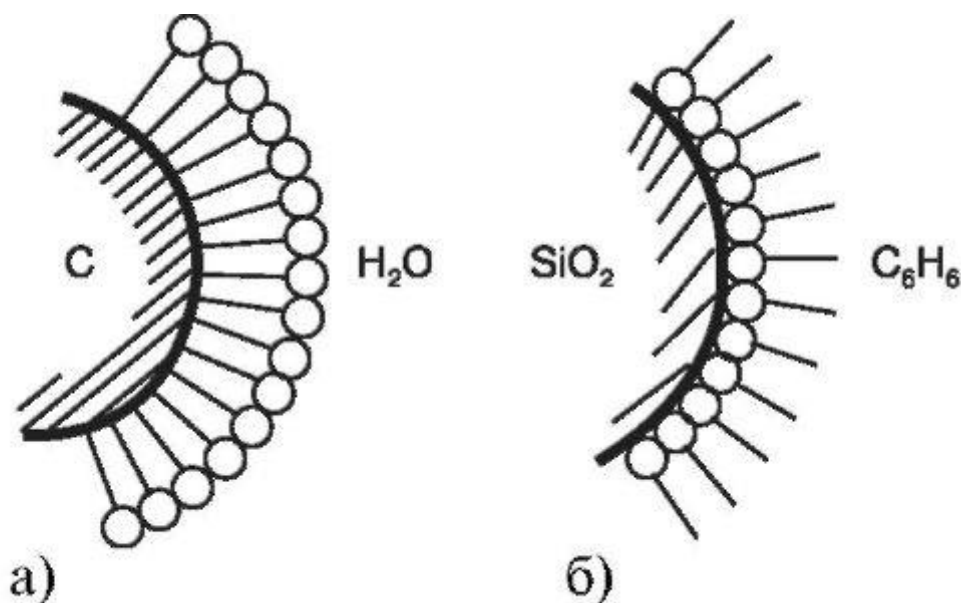


Рис.

20.6.Строение адсорбционного слоя молекул ПАВ: а - при адсорбции на

неполярном адсорбенте (уголь) из полярной жидкости, б - при адсорбции на полярном адсорбенте(силикат) из неполярной жидкости

полярную поверхность более полярной, т.е. снижает разность полярностей контактирующих фаз.

Это же правило хорошо работает и при конкурирующей адсорбции нескольких компонентов. Так, на активном угле разделяют анилин и нитроанилин из водных растворов. Практически весь нитроанилин остается в растворе, тогда как анилин, являясь мало полярным веществом, активно удерживается поверхностью угля.

Явление молекулярной адсорбции из растворов широко используется для разделения многокомпонентных систем в хроматографии. 3. Адсорбция из растворов существенным образом зависит от температуры. Температурные зависимости носят сложный характер, поскольку связаны не только с адсорбционной способностью, но и зависимостью растворимости компонентов от температуры. Как правило, с ростом температуры адсорбция различных компонентов выравнивается. Однако, если с повышением температуры концентрация компонента растет, то появляется возможность увеличения концентрации в растворе и соответственно на поверхности адсорбента. Адсорбция на пористой поверхности существенно зависит от структуры пористого тела - его пористости и размера пор. Пористость и дисперсность определяют общую поверхность адсорбента; адсорбция газов в пористых телах с мезопорами осложнена капиллярной конденсацией, большое значение играет соотношение между размерами пор и молекул адсорбата. В частности, для высокодисперсных тонкопористых адсорбентов наблюдается обращение правила Дюкло-Траубе - уменьшение адсорбции с ростом длины молекулы адсорбата выше определенного критического значения в силу стерических препятствий. Так, если размеры молекулы адсорбата одного порядка с размерами пор адсорбента, их адсорбция в порах затруднена, молекулы большого размера адсорбируются преимущественно на внешней поверхности и в крупных порах.

Поэтому увеличение удельной поверхности адсорбента за счет пористости зачастую приводит к уменьшению его адсорбционной способности к ряду веществ. Например, адсорбцию белков из сточных вод пищевых производств проводят на природных сорбентах (бентонитовых глинах), что позволяет не только улучшить экологию, но и получить материалы с большим количеством белка, используемые в рационе домашних животных. Адсорбция полимеров на

глинистых минералах возрастает с увеличением молекулярной массы вещества, но при больших M ($\sim 10^5$) начинает резко падать.

Значение адсорбции. Адсорбция из газов и паров применяется для извлечения отдельных компонентов из газовых смесей и для полного разделения смесей. Н.Д. Зелинский впервые предложил использовать активированные угли для поглощения отравляющих газов. До сих пор в адсорбционных установках для улавливания диоксида серы используется активированный уголь, причем степень извлечения его при адсорбции составляет 95-99%. Широкое применение нашли активированные угли в фармацевтической промышленности, как для очистки препаратов, так и в качестве энтеросорбентов. Адсорбентами являются и многие биологически активные добавки (БАД), производство и ассортимент, которых значительно возросли в последнее время.

Осушка газов применяется в самых различных целях, в частности для обеспечения сухих атмосфер. Для осушки газов преимущественно используют силикагели, алюмогели и цеолиты, благодаря их сродству к полярным соединениям.

Широко применяются сорбционные методы удаления токсических веществ из организма. С этой целью через слой адсорбента (главным образом активные угли) пропускают кровь, плазму и лимфу. Гемосорбция была первым методом, использованным для лечения отравлений. Недостатком гемосорбции является прямой контакт адсорбента с клеточными частицами крови, в результате чего некоторые виды адсорбентов могут вызвать травму клеток⁶. Поэтому в основном чисто адсорбционный метод используется при очистке бесклеточной среды - плазмы.

Очень высока роль избирательной адсорбции. Так, в организме человека иммунные белки (антитела) обладая избирательной адсорбцией, соединяются только со строго определенными для каждого антитела чу-

⁶ Для устранения контакта с кровью используют комбинацию мембранного и сорбционных методов очистки.

жородными белками (антигенами). На данном явлении основано не только действие антител, но и перспективный экспресс-метод анализа на антигены. Введение в организм ядов и токсинов, обладающих высокой адсорбируемостью на активных центрах некоторых ферментов и других биологически активных соединений, часто приводит к их блокаде и различным заболеваниям.

И, наконец, процессы адсорбции обеспечивают непосредственно жизнедеятельность организмов. Питание растений диоксидом углерода связано с предварительной стадией адсорбции газа на листьях. Аналогично дыхание животных и человека протекает благодаря предварительной адсорбции кислорода на поверхности легких.

§20.6. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя (ДЭС). Ионный обмен

Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабодиссоциирующих соединений адсорбируются в виде ионов. Адсорбция ионов в большинстве случаев происходит под действием химических сил, а не вандерваальсовых, поэтому является более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция.

При адсорбции ионов из растворов на твердой поверхности наблюдается два основных механизма адсорбции: 1) избирательная адсорбция (десорбция) ионов на кристаллах; 2) эквивалентная или ионообменная адсорбция. Поскольку переход ионов из объемной фазы на поверхность сопровождается перераспределением зарядов, ионная адсорбция приводит к образованию на границе раздела раствор - твердое тело *двойного электрического слоя (ДЭС)*, подобного конденсатору с двумя заряженными обкладками.

Термодинамические основы образования двойного электрического слоя. При соприкосновении твердой поверхности с водой или раствором электролита на поверхности твердого тела возникает заряд либо за счет адсорбции ионов из раствора на кристаллах, либо в результате ухода ионов с поверхности кристалла в раствор (§12.2). Механизм образования заряда зависит от начального соотношения химических потенциалов ионов в твердой μ_i^m и жидкой $\mu_i^{ж}$ фазах. При $\mu_i^m < \mu_i^{ж}$ происходит адсорбция i -го иона; при $\mu_i^m > \mu_i^{ж}$ наблюдается диссоциация i -иона с поверхности. Значение химического потенциала i -го иона зависит от его концентрации в данной фазе. Возрастание концентрации способствует росту химического потенциала (§3.5), поэтому переход ионов из фазы с большим значением химического потенциала, в фазу с меньшим значением способствует выравниванию химических потенциалов. Более того, поскольку фазовый переход осуществляют заряженные частицы, то установлению равновесия будет способствовать заряд, возникающий на поверхности твердой фазы. Наличие заряда на поверхности изменяет поверхностное натяжение в двойном электрическом слое. Изменение

пограничного натяжения с изменением плотности заряда описывается уравнением Липпмана:

$$q_0 = -d\sigma/d\varphi \quad (20.30)$$

С

увеличением заряда поверхности кристалла, а следовательно, и количества ионов в двойном электрическом слое, поверхностное натяжение уменьшается за счет роста электростатических сил отталкивания одноименных ионов.

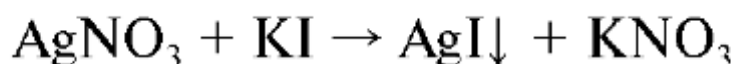
Максимальной величине поверхностного натяжения соответствует потенциал, при котором на поверхности твердой фазы нет заряда.

Следует отметить, что двойной электрический слой образуется практически всегда, поскольку вероятность начального равенства μ_i в двух фазах в момент их контакта ничтожно мала.

Избирательная адсорбция ионов на кристаллах. Структура ДЭС. Правило Панета-Фаянса.

Как БЫЛО отмечено выше, образование ДЭС начинается с адсорбции на кристаллах определенных ионов, имеющих сродство к веществу твердой фазы. Таким образом, избирательную адсорбцию следует считать химическим процессом, т.е. *хемосорбцией*, поскольку она происходит под действием сил остаточных валентностей.

Рассмотрим процесс образования ДЭС на конкретном примере. При протекании реакции нитрата серебра с иодидом калия



По

окончании реакции в растворе присутствуют ионы K^+ и NO_3^- , а также ионы труднорастворимого соединения Ag^+ и I^- , концентрации которых связаны произведением растворимости (для AgI $L = 10^{-16}$). Если исходные компоненты были взяты не в строго стехиометрическом соотношении, то один из этих ионов может оказаться в растворе в избытке. Пусть реакция протекала в избытке KI . При достижении условия $\mu_{\text{I}^-} < \mu_{\text{I}^-}^0$ начинается переход ионов I^- на поверхность кристаллов AgI , где они будут за счет сил остаточных валентностей взаимодействовать с ионами Ag^+ , достраивать кристаллическую решетку и заряжать поверх-

ность кристалла отрицательным зарядом до тех пор, пока не установится электрохимическое равновесие. Избыточные катионы в растворе (в данном случае K^+) вследствие электростатического (кулоновского) взаимодействия

приблизятся к адсорбированным анионам I^- и возникнет двойной электрический слой (рис. 20.7).

По аналогии с конденсатором слой ионов, находящийся на поверхности твердой фазы, и обуславливающий возникновение потенциала на границе раздела, называют *внутренней обкладкой* ДЭС, а ионы внутренней обкладки - *потенциалобразующими* (ПОИ). В данном случае это ионы I^- , но если в рассматриваемой реакции в избытке взять $AgNO_3$, то на поверхности начнут адсорбироваться ионы Ag^+ , создавая положительный поверхностный заряд, а со стороны жидкости согласно кулоновскому взаимодействию подойдут избыточные ионы NO_3^- . Таким образом, потенциалопределяющими ионами для кристалла AgI являются ионы Ag^+ и I^- .

Внешняя обкладка ДЭС располагается со стороны жидкости, а ионы, ее составляющие, называются *противоионами* (ПИ). Адсорбция противоионов обусловлена силами кулоновского (неспецифического) взаимодействия разноименно заряженных ионов.

Необходимо подчеркнуть принципиальную разницу между ПОИ и ПИ: если ионы внутренней обкладки ДЭС характеризуются химической определенностью и прочно связаны с каркасом решетки химическими связями, то ионы внешней

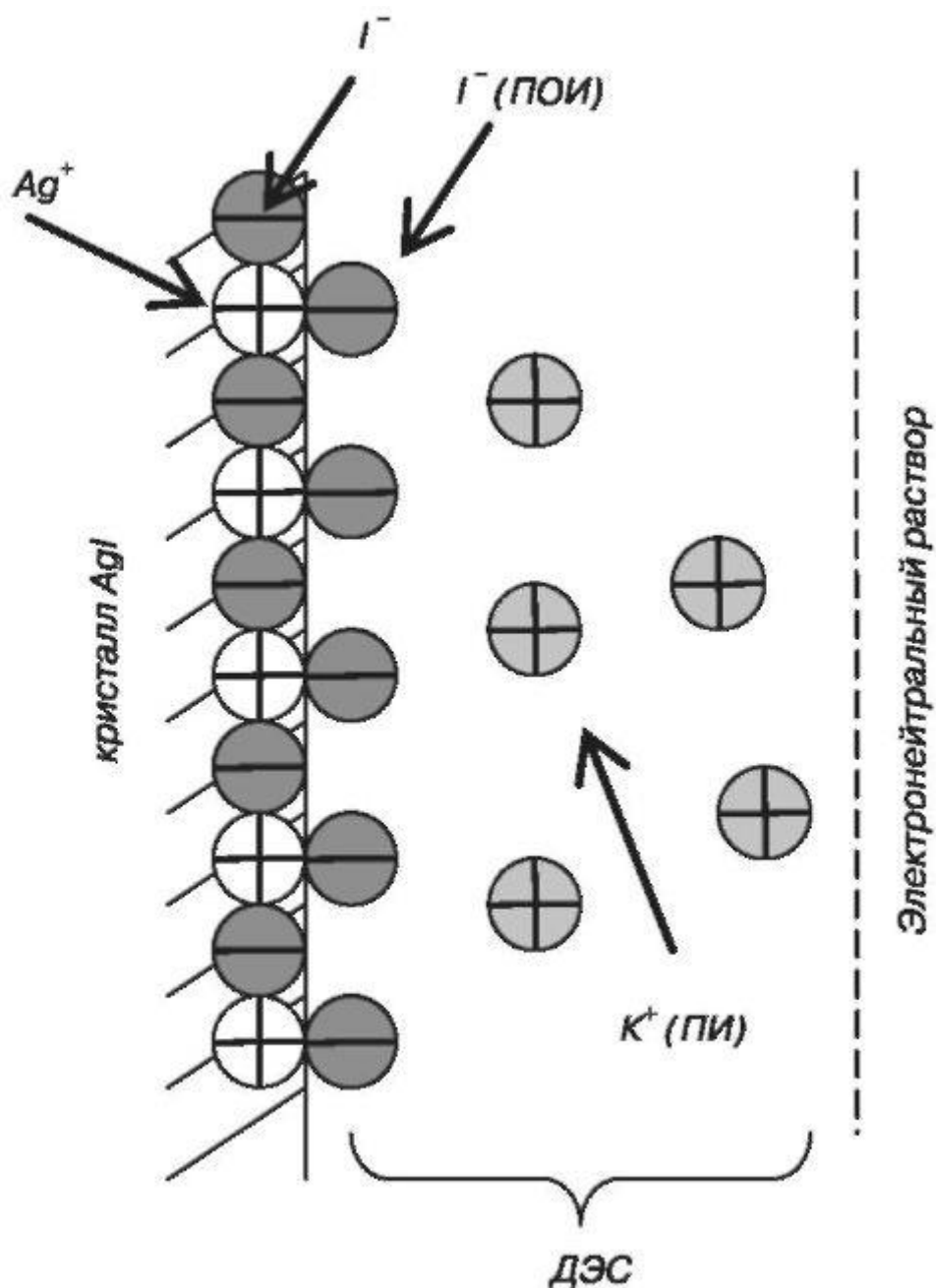


Рис.

20.7. Адсорбция ионов на кристалле AgI и возникновение ДЭС

⁷ Для оксидов потенциалообразующими ионами являются H^+ и OH^- благодаря гидратации их поверхности в водных растворах.

обкладки могут быть любыми по химической природе и единственным требованием является условие равенства зарядов в обеих обкладках, т.е. *электронейтральность* системы в целом. Поэтому вслед за образованием ДЭС при изменении ионного состава раствора ионы внешней обкладки способны эквивалентно обмениваться на соответствующие ионы раствора, проявляя способность к вторичному адсорбционному процессу - *ионному обмену*.

Потенциалобразующими не обязательно могут быть только ионы, входящие в состав данного кристалла. Необходимым условием является лишь возможность образования с соответствующими ионами кристалла труднорастворимого соединения и возможность достройки решетки. Входить в кристаллическую решетку способны изоморфные ионы, близкие по размерам и структуре. По отношению к AgI, например, изоморфными являются ионы Cl⁻, Br⁻, CN⁻, SCN⁻, но не могут быть ионы NO₃⁻, K⁺ и т.п.

Избирательная адсорбция ионов (ПОИ)

подчиняется *правилу*, сформулированному Ф. Панетом и К. Фаянсом, согласно которому:

На поверхности кристаллов из раствора преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут образовывать с ионами противоположного знака, входящими в кристаллическую решетку, труднорастворимые соединения или достраивать кристаллическую решетку.

Правило Фаянса позволяет построить структуру ДЭС на ионных кристаллах и составить мицеллу золя.

Однако наблюдаются и некоторые исключения. Крупные неорганические ионы с жесткой электронной структурой (CrO₄²⁻) не могут адсорбироваться на кристаллах даже при условии образования нерастворимых соединений. Причина заключается в их размерах. Такие ионы перекрывают на поверхности кристаллов столь большую площадь, что охватывают заряды разных знаков. При этом возникают силы электростатического отталкивания, не позволяющие большому иону вплотную приблизиться и адсорбироваться на кристалле. В то же время органические ионы красителей, алкалоидов и т.п. при достаточно больших размерах способны адсорбироваться благодаря лабильности их электронной структуры, легко поляризующейся и изменяющей конфигурацию иона, что облегчает его проникновение к месту адсорбции.

Ионный обмен. Вслед за образованием ДЭС все последующие процессы, происходящие в нем, представляют обмен ионов внешней об-

кладки или *вторичный адсорбционный процесс*. Ионный обмен отличается тем, что из раствора в ДЭС уходят лишь ионы одного знака и этот процесс всегда сопровождается десорбцией эквивалентного количества других ионов того же знака в раствор.

Практически ионный обмен идет на любой твердой поверхности, находящейся в растворе электролита. Однако, несмотря на то, что основные закономерности

ионного обмена не зависят от степени дисперсности, наибольшее практическое применение имеют твердые вещества с высокоразвитой поверхностью, называемые *ионитами*. Полимерные органические иониты часто обозначают термином «*ионообменные смолы*».

Иониты имеют структуру в виде матрицы (каркаса, скелета), включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанной раствором, который содержит подвижные противоионы. Фиксированные ионы (ионогенные группы в органических ионитах) электростатически связаны с противоионами раствора, которые могут стехиометрически обмениваться с другими ионами, обладающими тем же зарядом. Помимо противоионов в растворе всегда имеется небольшое количество сопутствующих им *коионов*, заряженных одноименно с потенциалобразую-

щими ионами. В результате ионного обмена сохраняется электронейтральность как ионита, так и раствора (рис. 20.8).

Большинство ионитов - твердые соединения, многие из них после набухания образуют мягкие гели. Однако существуют и жидкие иониты - низкомолекулярные соединения, содержащие в молекулах ионную группу и большой гидрофобный радикал. Эти иониты растворимы в неполярных жидкостях и используются для проведения экстракций.

Иониты классифицируются по происхождению на природные и синтетические; по соста-



Рис.

20.8. Структура органического ионита. Свободно перемещающиеся противоионы (-) и коионы (+)

ву - на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов - на *катиониты*, *аниониты* и *амфолиты*.

Природные неорганические иониты типа алюмосиликатов преимущественно обмениваются катионами (катиониты), примером природного анионита может служить апатит. В качестве природного органического ионита используют гумусовые вещества, в молекулах которых содержится карбоксильная группа, способная к ионному обмену, а также целлюлозу, полидекстран и др.

Природные иониты обладают рядом недостатков, в частности многие из них химически нестойки, не обладают достаточной механической прочностью и т.д.

К синтетическим неорганическим ионитам можно отнести гели гидроксидов алюминия и железа (аниониты), а также различные углеродсодержащие вещества (каменные угли, дерево, торф), обработанные концентрированными

растворами серной, фосфорной и других кислот, что не только придает им катионообменные свойства, но и повышает пористость поверхности и устойчивость к щелочам.

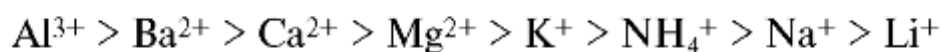
Практическое значение ионного обмена резко возросло с 1935 г., когда был начат синтез синтетических органических ионитов - ионообменных смол. Это высокомолекулярные нерастворимые соединения, способные набухать в водных растворах, поглощая значительное количество воды, и высвобождать ионы в процессе электролитической диссоциации. Высвободившиеся ионы замещаются на другие присутствующие в растворе ионы, обладающие большим сродством к ионообменнику.

Основными свойствами ионитов, определяющими их качество и область применения, являются емкость, кислотно-основные свойства, набухаемость, химическая и механическая прочность.

Различают *статическую обменную емкость* - полная емкость, характеризующая общее число ионогенных групп в эквивалентах, приходящееся на единицу массы сухого ионита g (моль/кг). Для природных ионитов она не превышает, как правило, 0,2-0,3 моль/кг (для почв до 1 моль/кг), для синтетических ионообменных смол достигает 10 моль/кг. *Динамическая* (или рабочая) *обменная емкость* относится только к той части ионогенных групп, которая используется в технологических условиях. Она зависит от характеристик ионообменной колонки, скорости процесса и т.д. и всегда меньше статической. Кроме того, на динамическую емкость влияет природа ионита. Так,

емкость ионитов с сильными кислотно-основными свойствами достаточно высока в широкой области pH, тогда как слабокислотные катиониты проявляют высокую емкость только при высоких значениях pH, слабоосновные аниониты - в кислых растворах с низким значением pH.

Общие закономерности ионообменных процессов были открыты еще в начале XX века в работах почвоведов, поскольку почвы являются наиболее широко известными и изученными природными ионитами (катионитами). Так, Гедройц установил влияние заряда катионов на их адсорбционную способность. По способности вытеснять (в эквивалентном количестве) противоионы был получен следующий ряд:

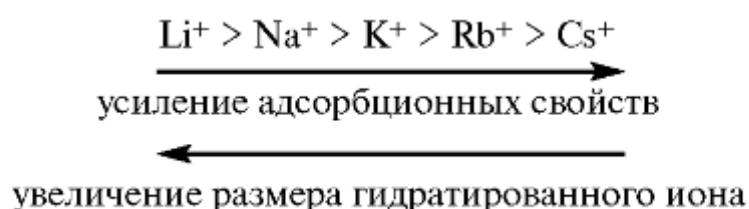


Этот ряд в первом приближении связан с тем, что противоионы удерживаются во внешней обкладке кулоновскими силами, которые определяются зарядом

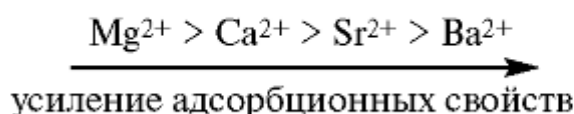
взаимодействующих ионов и расстоянием между ними. Поэтому адсорбционная способность ионов зависит от:

- 1) заряда иона - чем выше заряд, тем больше адсорбционная способность;
- 2) при одинаковой величине заряда от радиуса *гидратированного* иона - чем больше радиус иона, тем хуже он адсорбируется. Известно, что с ростом размера иона уменьшается плотность заряда

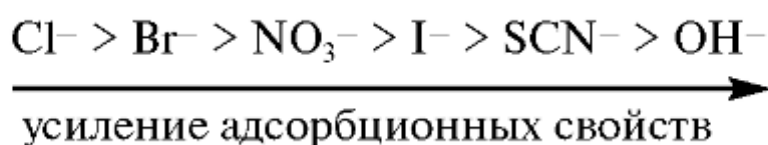
и, как следствие, его гидратация. Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в так называемые лиотропные ряды (ряды Гофмейстера). Наиболее ярко лиотропный ряд выражен для катионов щелочных металлов:



Для двухзарядных ионов лиотропный ряд имеет вид:



Однозарядные анионы располагаются в следующем порядке:



Однако

встречаются случаи обращения лиотропного ряда, свидетельствующие о дегидратации ионов в процессе взаимодействия их с ионитом. Следует также учитывать особенности ионного обмена в биологических системах, например в клеточных мембранах с протеино-фосфолипидным обменным комплексом.

Важно знать, какое количество ионов может быть поглощено ионитом, т.е. получить *уравнение изотермы ионного обмена*. Наиболее строгое решение изотермы было получено на базе термодинамики, когда в предположении о применимости закона действующих масс к ионообменным реакциям, было получено *уравнение Никольского*:

$$\frac{X_1^{1/z_1}}{X_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad (20.31)$$

где X_i -

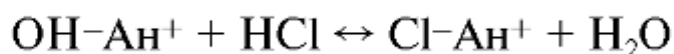
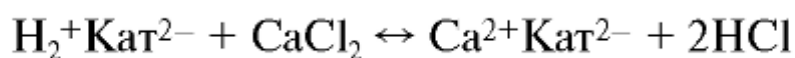
поглощенное ионитом количество ионов, a_i - активность ионов в равновесном растворе, z_i - заряды ионов. Константа K является константой ионного обмена и является количественным выражением отношения сорбционных способностей обоих ионов. Она равна отношению количества поглощенных ионов (в степенях $1/z$) при активностях ионов в растворе, равных единице. Уравнение (20.31) широко используют в практике ионного обмена, которая находит все большее применение в различных сферах деятельности.

Замечательным достоинством ионитов является и возможность их регенерации (при обработке щелочью или кислотой) после проведения сорбции. Благодаря высокой механической прочности и химической стойкости многие иониты выдерживают сотни регенерационных циклов.

Значение ионного обмена для фармации чрезвычайно велико. Применяя иониты, можно умягчать жесткую или опреснять засоленную воду и получать воду, пригодную для фармацевтических целей. Способ ионообменного обессоливания (деминерализации) воды, содержащей соли кальция, магния и т.д., состоит в последовательном пропускании

засоленной воды через две колонки, одна из которых заполнена катионитом в H^+ -форме, а другая - анионитом в OH^- -форме.

На ионитах происходит последовательное поглощение ионов магния и кальция (на катионите) и аниона соли (на анионите) по следующей схеме (на примере $CaCl_2$):



где $Kат^{2-}$ и

An^{+} соответственно катионит и анионит.

На выходе из колонки с анионитом получают полностью деминерализованную воду, не уступающую по степени очистке дистиллированной воде.

Другое важное применение ионного обмена в фармации состоит в использовании его для аналитических целей в качестве инструмента извлечения из смесей того или другого компонента. В медицине при проведении гемодиализа крови нашел широкое применение такой ионит, как алюмогель.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое поверхностная активность? Как ее определить?
2. Сформулируйте правило Дюкло-Траубе. В каких условиях наблюдается обращение правила?
3. Как правило Дюкло-Траубе отражается на изотермах адсорбции?
4. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Объясните физический смысл входящих в него величин и условия применения.
5. Как по данным адсорбции определить размеры молекул ПАВ?
6. Как по величине предельной адсорбции можно определить удельную поверхность адсорбента?
7. Что такое капиллярная конденсация и при каких условиях она возможна?
8. Как правильно выбрать растворитель для адсорбции? Покажите ориентацию молекул алифатических спиртов при их адсорбции из водной фазы на активном угле.
9. В чем особенность адсорбции электролитов на твердой поверхности? Сформулируйте правило Панета-Фаянса.
10. Назовите основные закономерности ионного обмена.
11. Что называют обменной емкостью ионита и от чего она зависит?

ГЛАВА 21. ХРОМАТОГРАФИЯ

§21.1. Сущность и классификация хроматографии

Хроматографией называется физико-химический метод разделения смесей, основанный на равновесном распределении компонентов между двумя несмешиваемыми фазами - неподвижной и подвижной.

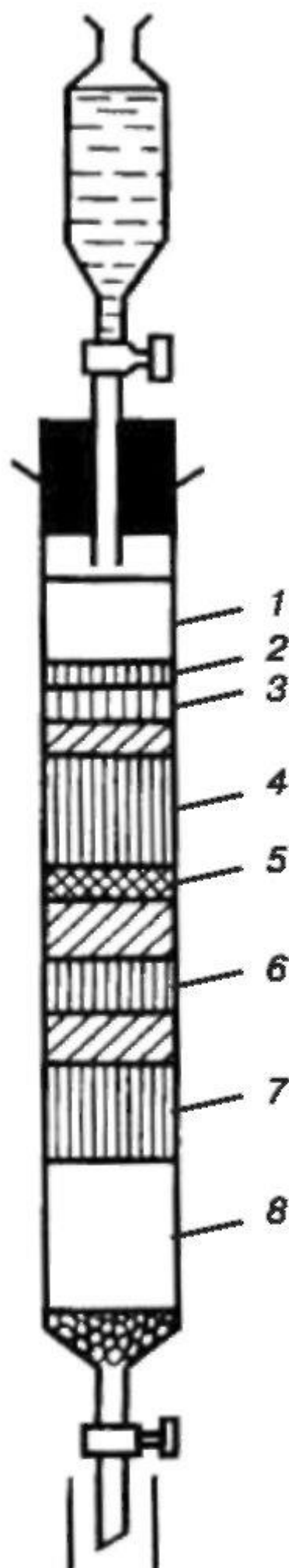
Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы, помещенной обычно в стеклянную (или металлическую) трубку, называемую хроматографической колонкой.

Хроматографическая колонка заполнена сорбентом с центрами сорбции. При введении смеси в такую колонку компоненты смеси в силу их разного сорбционного сродства к этим центрам двигаются по колонке с разными скоростями, благодаря чему разделяются.

Пояснить сказанное можно на абстрактном примере. Представим себе снежную равнину, перед которой выстроена группа людей на лыжах и без них, а далеко за снежной равниной виднеется финиш. После команды «марш» группа начинает двигаться, причем те, кто не имеет лыж, двигаются гораздо медленнее, они увязают в снежной равнине. В результате на финиш первыми приходят лыжники, и только потом, гораздо позже, те, кто лыж не имел. Снежная равнина разделила группу людей на лыжников и «безлыжников».

То же в хроматографии, только вместо снежной равнины хроматографическая колонка, заполненная сорбентом с центрами сорбции. При введении смеси в такую колонку, компоненты смеси в силу их разного сорбционного сродства к этим центрам, двигаются по колонке с разными скоростями, благодаря чему разделяются.



Цвету) (сорбент - CaCO_2):

1 - бесцветная зона (коллоидные примеси);

2 - желтая (ксантофил β);

3 - желто-зеленая (хлорофиллин β);

4 - зелено-синяя (хлорофиллин α);

5 - желтая (ксантофилл);

6 - желтая (ксантофилл α');

7 - желтая (ксантофилл α);

8 - серо-стальная (хлорофиллин)

Хроматография в отличие от других методов, основанных на распределении компонентов между двумя фазами, является динамическим методом. В нем обеспечивается многократность актов сорбции-десорбции разделяемых компонентов. Этим обусловлена большая эффективность разделения.

Идея хроматографии, причем авторство которой никем не оспаривается, принадлежит русскому ученому М.С. Цвету. В 1903 г. он опубликовал работу о разделении хлорофилла на компоненты путем пропускания раствора через трубку, заполненную адсорбентом CaCO_3 , в результате которого получался ряд окрашенных полос - зон, соответствующих отдельным пигментам (рис. 21.1), что и послужило основанием для названия метода хроматографией (цветописание).

Сегодня хроматография - это универсальный, экспрессный и высокочувствительный метод. В его разработке приняли участие более десятка нобелевских лауреатов.

Все многообразие хроматографических методов принято классифицировать: 1. По *агрегатному состоянию* фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную, жидкостно-твердофазную и газо-твердотельную; жидкостная - жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную и жидкостно-гелиевую. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе - неподвижной.

2. По *механизму взаимодействия фаз* выделяют:

- распределительную хроматографию, основанную на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах;
- ионообменную хроматографию, основанную на разной способности веществ к ионному обмену;
- адсорбционную хроматографию, основанную на различии адсорбируемости веществ твердым сорбентом.

Существуют и другие виды хроматографии. Например, осадочная хроматография, которая основана на образовании осадков, различающихся по растворимости.

3. По *технике выполнения* различают:

- колоночную;
- плоскостную (бумажная и тонкослойная).

4. По *способу хроматографирования* различают:

- фронтальную;
- вытеснительную;
- элюентную.

5. По *цели хроматографирования* различают:

- аналитическую;
- препаративную.

Хроматография в настоящее время является одним из наиболее распространенных и эффективных методов разделения, анализа и физикохимического исследования веществ. Не является исключением и фармация, где хроматография широко используется в производстве лекарственных средств, требующих предварительного выделения природных или синтетических продуктов в чистом виде, в анализе лекарств и биологических систем, некоторые виды хроматографии включены в качестве стандартных методов анализа лекарственных препаратов в Государственную Фармакопею России.

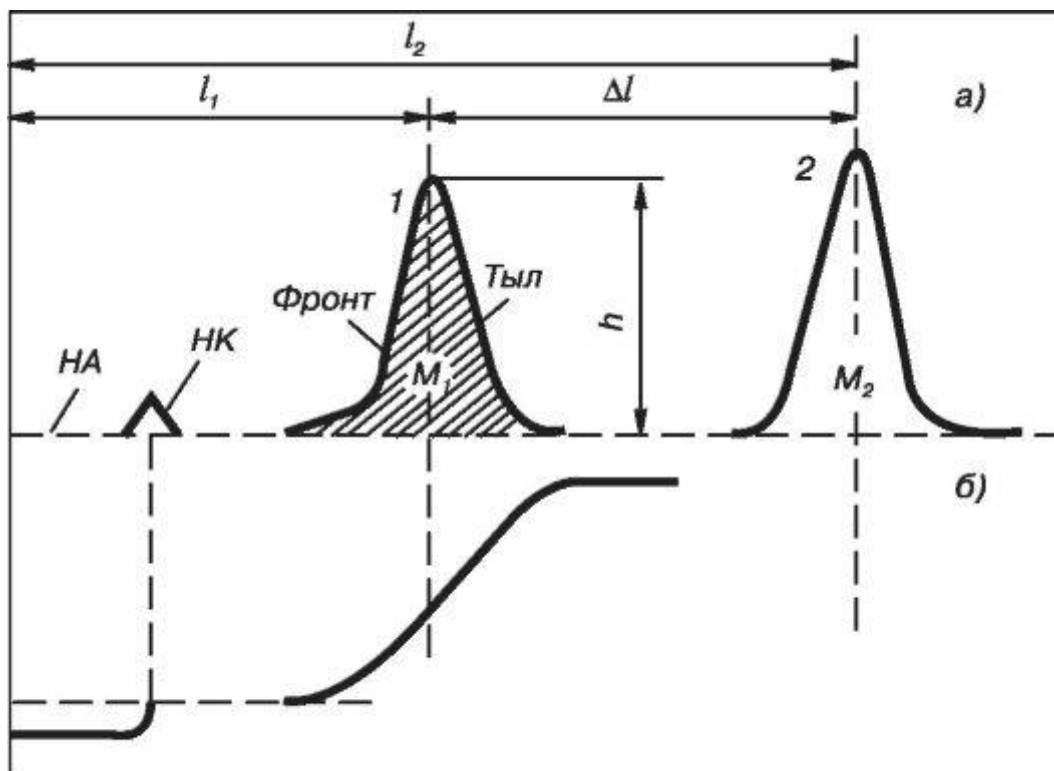
§21.2. Основные хроматографические параметры

Хроматография относится к гибридным методам, т.е. при проведении хроматографического анализа кроме колонки необходим еще и детектор.

Детектор - прибор непрерывного действия, создающий аналитический сигнал (например, электрический ток) на соединения в *элюате*.

Элюатом называют подвижную фазу, выходящую из колонки. Подвижную фазу, вводимую в колонку, называют *элюентом*.

Результаты хроматографического разделения смеси регистрируются в виде *хроматограммы*. Различают внутреннюю и внешнюю хроматограммы. Внутренней хроматограммой называют распределение разделяемых веществ в виде отдельных полос (зон) вдоль колонки (рис. 21.1), а внешней - графическое изображение распределения веществ в элюате. Внешнюю хроматограмму часто называют просто хроматограммой. Хроматограмма представляет собой зависимость аналитического сигнала, вырабатываемого детектором, от времени. Она может быть дифференциальной (рис. 21.2а) или интегральной (рис. 21.2б). На интегральной хроматограмме фиксируется суммарное количество вещества всех компонентов, на дифференциальной - концентрация каждого компонента смеси отдельно. Дифференциальные хроматограммы характерны для элюентной хроматографии, при проведении которой после введения смеси, колонку непрерывно промывают элюентом. При этом компоненты смеси перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбционной способностью. Если скорости переме-



0

Рис.

21.2. Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы

Если компоненты достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент, затем следующий и т.д. В результате хроматограмма имеет вид нескольких пиков, имеющих форму гауссовой кривой.

К основным хроматографическим параметрам, характеризующим поведение вещества в колонке, относятся:

1. *Время удерживания.* Это время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика (на рис.21.2, t_1 и t_2). Время удерживания t_i содержит две составляющие:

$$t_i = t_m + t_s \quad (21.1)$$

t_m - время

пребывания вещества в подвижной фазе; оно фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента; t_s - время пребывания вещества в неподвижной фазе. Значение времени удержания не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента. Оно зависит от упаковки сорбента и поэтому может изменяться от колонки к колонке. Иногда вводят так называемое *исправленное время удержания*.

$$t_i' = t_i - t_m \quad (21.2)$$

2. Удерживаемый объем V_R - объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество.

$$V_R = t_i F \quad (21.3)$$

где F -

объемная скорость потока.

Удерживаемый объем включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом, объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора.

Исправленный удерживаемый объем V_R' соответственно равен:

$$V_R' = V_R - V_m \quad (21.4)$$

При

постоянных условиях хроматографирования время удерживания и удерживаемый объем строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ.

3. Коэффициент удерживания R - отношение скорости движения вещества к скорости движения подвижной фазы:

$$R = \frac{L/t_i}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_i} = \frac{t_m}{t_m + t_s} \quad (21.5)$$

где L -

длина колонки. Величина R показывает, какую долю времени вещество находится в подвижной фазе.

4. Коэффициент распределения D - характеризует процесс распределения вещества между двумя фазами:

$$D = \frac{c_s}{c_m} \quad (21.6)$$

5. Коэффициент емкости k'

$$k' = \frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s \cdot V_s}{c_m \cdot V_m} = D \frac{V_s}{V_m} \quad (21.7)$$

§21.3.

Теоретические основы хроматографии

Процесс хроматографирования отличается тем, что в нем одновременно происходит разделение веществ и размытие пиков определяемых веществ, приводящее к ухудшению разделения. Теория хроматографии выявляет причины размытия пиков и прогнозирует эффективность разделения смеси веществ.

Качество разделения смеси тесно связано с различной сорбционной способностью компонентов смеси, определяемой природой сорбента и разделяемых веществ, отражением которых являются изотермы сорбции. Изотерма сорбции представляет собой графическую зависимость количества вещества в неподвижной фазе c_s от концентрации этого вещества в фазе подвижной c_m . Изотермы сорбции получают при фиксированной температуре. Различают изотермы линейные, выпуклые и вогнутые (рис. 21.3). Угол наклона изотермы определяется коэффициентом распределения:

$$D = \frac{\partial c_s}{\partial c_m} \quad (21.8)$$

Если изотерма линейна ($D = const$), пики получаются симметричными (рис. 21.3. I). Концентрация вещества максимально в центре и сим-

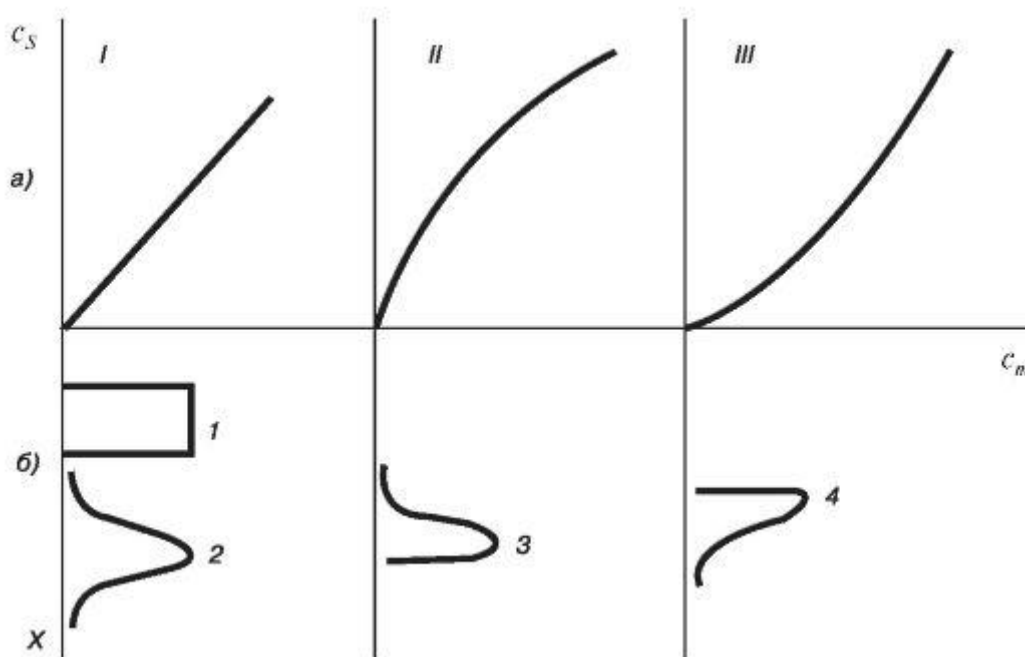


Рис.

21.3. Влияние вида изотерм сорбции (а) на форму хроматографических зон (б). Подвижная фаза движется сверху вниз

метрично убывает к краям. Каждая часть компонента, составляющего пик, перемещается с одной и той же скоростью, независимо от ее концентрации, поскольку при постоянном потоке линейная скорость миграции v определяется

значением коэффициента распределения D , а при линейной изотерме сорбции он один и тот же. Вся зона, характеризующая пик, движется с одной скоростью.

Такие пики характерны для *линейной хроматографии*, идеального случая. На практике близкие результаты получаются, если количества вводимых проб очень малы.

Выпуклый характер изотермы (рис. 21.3 а II) свидетельствует о том, что коэффициент распределения для составляющих пика с большой концентрацией меньше, чем для составляющих с малой концентрацией (угол наклона изотермы уменьшается при больших концентрациях). Следовательно, части зоны с большой концентрацией перемещаются быстрее, чем части с малой концентрацией. В результате вершина пика убегают вперед и пик размывается (рис. 21.3 б II).

При вогнутой изотерме, напротив, отстают области с большой концентрацией, и размывается фронт (рис. 21.3 III).

Для объяснения процесса разделения чаще всего используют *теорию теоретических тарелок*. Теоретическая тарелка это гипотетическая зона, высота (длина) которой соответствует достижению равновесия между двумя фазами. Чем больше теоретических тарелок в колонке, тем большее число раз в колонке устанавливается равновесие, тем эффективнее колонка.

Эффективность колонки - это характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки.

Теория теоретических тарелок дает математическую модель продвижения полосы компонента через колонку. Из этой модели следует, что элюированная полоса имеет форму и ширину нормального распределения Гаусса:

$$\frac{c}{c_{\max}} = e^{\frac{-(\beta-N)^2}{2N}} \quad (21.9)$$

где β -

относительный объем прошедший через колонку подвижной фазы, соответствующий появлению концентрации c ; N - число теоретических тарелок.

Поскольку ширина гауссовой кривой определяется стандартным отклонением σ , ширина пика у основания треугольника равна 4σ (в интервале 4σ площадь треугольника составляет 96% от площади, лежащей под кривой).

Следовательно, полученная по хроматограмме величина служит количественной мерой размывания зоны. Величину σ можно оценить, проведя

касательные к тылу и фронту хроматограммы до пересечения с нулевой (базовой) линией.

Количественной мерой эффективности колонки служит высота H , эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), и число теоретических тарелок N .

Число теоретических тарелок легко рассчитать непосредственно из хроматограммы, сравнивая ширину пика и время удержания:

$$N = \left(\frac{t_i}{\sigma} \right)^2 \quad (21.10)$$

Определив N и зная длину колонки, легко вычислить H .

$$H = \frac{L}{N} \quad (21.11) \quad \text{Для}$$

решения вопроса о возможности хроматографирования используют коэффициент селективности α и разрешение R_s .

$$\alpha = \frac{t_2'}{t_1'} = \frac{D_2}{D_1} \quad (21.12)$$

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{(w_2 + w_1)/2} \quad (21.13)$$

Здесь w_i -

ширина пика, измеренная у основания. Разрешение зависит от ширины пиков и расстояния между максимумами (рис. 21.2).

§21.4. Анализ и методы расчета хроматограмм

Идентификация вещества в хроматографии осуществляется по времени удерживания и по удерживаемому объему, которые отличаются хорошей воспроизводимостью (относительное стандартное отклонение не превышает 2%). Если различные вещества имеют одинаковые времена удерживания (есть сомнения, то это вещество, или это), то для большей достоверности сравнение хроматографических параметров известного и неизвестного вещества проводят в сильно различающихся условиях. Например, получают хроматограммы в колонках с различными подвижными фазами. В этом случае достоверность возрастает до 99%.

Существуют и другие параметры для качественного анализа. Они формируются либо на основе времен удерживания, либо на основе удерживаемых объемов.

Например, для углеводов существует линейная связь между исправленным удерживаемым объемом и температурой кипения:

$$V_R' = A + B \cdot T_{\text{кипения}} \quad (21.14)$$

Для количественного анализа сигнал от детектора передается на электронное устройство или на самописец с диаграммной лентой. В последнем случае количественный анализ проводят, измеряя высоту или

площадь пика. Эти параметры связаны с концентрацией или количеством вещества линейной зависимостью типа:

$$S_R' = A + B \cdot c_R \quad (21.15)$$

Самый

простой способ расчета хроматограмм - *метод нормировки*. Для его использования необходимо, чтобы на одной хроматограмме были зафиксированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси. Доля площади соответствует содержанию компонента в массовых процентах. Например, при анализе смеси, содержащей три компонента, содержание компонента, соответствующего x -му пику, можно рассчитать по формуле:

$$x, \% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} 100 \quad (21.16)$$

§21.5.

Плоскостная, ионообменная и гель-хроматография

В фармации и биологических исследованиях наиболее широкое применение сегодня нашли бумажная, тонкослойная, ионообменная хроматография и гель-хроматография.

Бумажная хроматография

Метод бумажной хроматографии (БХ) был предложен в 1943 г. как метод разделения и идентификации аминокислот при их малых количествах. Метод предполагает в качестве неподвижной фазы использование специальной хроматографической бумаги, пропитанной веществом неподвижной фазы.

По механизму процесса БХ подразделяют на адсорбционную, ионообменную, распределительную, по цели она может быть как аналитической, так и препаративной. Методика БХ проста и удобна, что в сочетании с потребностью микроколичеств разделяемых веществ обеспечило широкое распространение метода.

Бумага является инертным носителем подвижной (чаще водной) фазы, хотя существуют специальные сорта бумаги с высоким содержанием карбоксильных групп (для разделения катионов), а также пропитан-

ные ионообменниками или другими адсорбентами. Особенностью хроматографической бумаги является ее гигроскопичность и способность впитывать растворитель за счет капиллярного подъема. Чем плотнее и глаже бумага, тем меньше она проницаема и медленнее фильтруемая.

Хроматографической бумагой могут служить целлюлозные фильтровальные бумаги различной плотности, ватманы и т.д.

Процесс проводят в закрытой хроматографической камере. Вблизи края бумаги (стартовая линия) наносят небольшое количество водного раствора разделяемой смеси и погружают этот край бумаги в растворитель. Растворитель (элюент) движется вдоль листа и захватывает компоненты разделяемой смеси. Поскольку скорость их переноса зависит от сорбируемости или растворимости, то спустя некоторое время, когда растворитель дойдет до определенной границы (фронт растворителя), разделяемые вещества будут располагаться на различном расстоянии между стартовой линией и фронтом растворителя. Определение положения отдельных компонентов осуществляют различными способами.

Например, при проведении распределительной хроматографии аминокислот (элюентом служит фенол, насыщенный водой) по окончании процесса бумагу смачивают 0,1% раствором нингидрина, в результате чего проявляются цветные пятна (зоны) - окрашенные соединения аминокислот с нингидрином.

Методом БХ разделяют органические кислородсодержащие соединения (спирты, сахара, кумарины, флавоноиды, стероиды и др.), азотсодержащие соединения (аминокислоты и пептиды, алкалоиды, амины), серосодержащие соединения (тиомочевина, ксантаты), соединения фосфора, витамины (липофильные - А, Д, Е, К; гидрофильные - тиамины, пиридоксин), антибиотики (пенициллины, стрептомицины и др.), синтетические лекарственные средства и продукты их обмена в организме (фенотиазины, мочегонные вещества, сульфонамиды и др.)

Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография получила широкое распространение после 1956 г., хотя еще в 1938 г. Н.А. Измайлов и М.С. Шрайбер анализировали на стеклянных пластинках экстракты лекарственных растений.

В тонкослойной хроматографии (ТСХ) на твердую основу - стеклянную или металлическую пластинку (например, из алюминиевой толстой фольги) - наносят тонкий слой порошкообразного сорбента - силикагеля, оксида алюминия, ионообменных материалов, ряда полимеров (целлюлозы, полиамида и др.). Далее по одному (адсорбционный, ионообменный, распределительный) или смешанному механизму проводят разделение смеси веществ. Процесс хроматографирования и анализа во многом аналогичен бумажной хроматографии.

Обнаружение зон на хроматограмме проводят физическими, но чаще всего химическими методами, обрабатывают хроматограмму газами (аммиаком, бромом, иодом) или опрыскивают реагентами, которые применяют в бумажной хроматографии. Для обнаружения биологически активных соединений (витаминов, антибиотиков, антиметаболитов) применяют биологические методы - наблюдают за подавлением роста микроорганизмов. Часто исследуют зоны разделения непосредственно на пластинках - изучают ультрафиолетовые спектры поглощения или спектры флуоресценции.

Количественные определения проводят прямыми и косвенными методами. Прямое определение, производимое непосредственно на хроматограмме, осуществляется по величине площади пятна компонента или интенсивности его окраски. Более эффективным является косвенное определение, основанное на экстракции зон и анализе экстрактов химическими и физико-химическими методами.

Поскольку разделение веществ часто протекает по смешанному механизму, очень важен правильный выбор сорбента и элюирующей системы растворителей. При этом следует исходить из химического строения разделяемых соединений. Так, для неполярных веществ следует применять адсорбент с высокой адсорбционной способностью (преобладание адсорбционного механизма), для полярных соединений более подходит распределительная хроматография, для ионогенных - использование в качестве адсорбента ионитов (ионообменный механизм).

На полярных адсорбентах (силикагеле - $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, алюмогеле - Al_2O_3 , силикате магния и др.) адсорбция происходит под влиянием иондипольных и диполь-дипольных взаимодействий, поэтому адсорбционная способность компонентов смеси определяется типом содержащихся в них полярных групп. Так, при адсорбции на силикагеле расположение атомных группировок органических соединений можно представить следующим образом (в порядке возрастания их

адсорбционной способности): $-\text{CH}_2-$, CH_3 , $-\text{CH}=\text{}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}-$ (карбазол), $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$.

Тонкослойная хроматография отличается простотой исполнения и быстротой проведения эксперимента, возможностью регенерации основы, простотой и дешевизной аппаратного оформления. В настоящее время ТСХ занимает одно из ведущих мест среди методов разделения органических и биоорганических соединений. Методом ТСХ можно разделить смеси аминокислот, антибиотики тетрациклинового ряда, стероидные гормоны, пенициллины близкой структуры, алкалоиды близкие по строению, смеси моно- и олигосахаридов и т.д.

Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на явлении обмена ионов между набухшим ионитом и раствором. Первичные процессы адсорбции подчиняются уравнению ионного обмена Никольского (20.31). Как видно из уравнения, ионообменное разделение смеси ионов определяется различием их зарядов, а также ионной силой раствора (активностью ионов в растворе). Внутри зерен ионита разделение зависит еще от скорости диффузии ионов, которая определяется плотностью ионита.

В ионообменной хроматографии используют хроматографическую колонку, заполненную ионитом. Возможно использование техники ТСХ, например, при разделении смеси нуклеиновых кислот на анионите ЭКТЭОЛ - целлюлозе. При выборе ионита пользуются таблицами, в которых приведены характеристики выпускаемых ионитов различных типов. Характеристики ионитов - это размер и форма зерен, обменная емкость, кислотно-основные свойства, плотность, набухаемость.

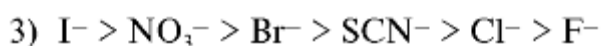
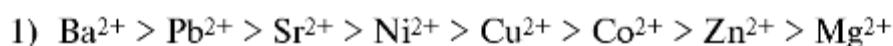
Разделение неорганических соединений проводят на неорганических ионитах (цеолитах, гидроксидах алюминия, железа и др.) или смолах (сополимерах стирола с дивинилбензолом). Для разделения биополимеров (белков, нуклеиновых кислот и др.) применяют крупнопористые иониты - производные целлюлозы и полидекстрана.

Катиониты содержат кислотные группы различной силы - сульфогруппы, карбоксильные, оксифенильные. Для разделения катионов применяют сильнокислотные катиониты (КУ-2, СДВ-3). В ряде случаев используют слабокислотные катиониты (КБ-4, КБ-4П-2), обменная емкость которых зависит от рН среды. Аниониты в основном содержат в себе алифатические или ароматические аминогруппы различной степени замещенности.

Государственная Фармакопея рекомендует в качестве сильноосновных анионитов АВ-16, АВ-17 (используются для разделения соединений кислотного характера в виде анионов), в качестве слабоосновных - АН-2Ф, ТМ.

Требуемую основность или кислотность ионитов достигают путем предварительной обработки их соответствующими буферными растворами. Как правило, перед началом процесса ионит переводится в Н⁺- или ОН⁻-форму.

Согласно закономерностям ионного обмена (§20.6) сродство ионита к иону пропорционально заряду иона и обратно пропорционально радиусу гидратированного иона. Для сильно диссоциированных ионитов их селективность к ионам может быть представлена рядами:



При хроматографировании смеси ионов В и С, имеющих большое сродство к иониту, их разделение выражают фактором разделения

$$\frac{D_d(B)}{D_d(C)} \quad (21.17)$$

где $D_d(B)$ и $D_d(C)$ - коэффициенты распределения ионов В и С соответственно между фазой ионита и фазой раствора. Коэффициент распределения находят как отношение концентрации иона в фазе ионообменника к концентрации его в растворе. При $D_d > 30$ хроматографические зоны чрезмерно расширяются, и разделение требует большого времени. Величину D_d можно регулировать, изменяя концентрацию элюента или добавляя комплексообразующие соединения. Так, например, при разделении катионов Si^{2+} и Co^{2+} на сульфокатионите КУ-2 оба иона, ввиду близкой и высокой адсорбционной способности, задерживаются в верхней части колонки. При добавлении в качестве элюента раствора цитрата калия происходит десорбция меди и кобальта в виде комплексных соединений, не адсорбирующихся на ионите, причем катионы меди, образующие более устойчивые комплексы с цитрат-ионом, перемещаются по колонке с большей скоростью; первым выходит раствор, содержащий комплексные соединения меди.

Оптимальное разделение соответствует состоянию равновесия, поэтому все факторы (уменьшение зерен ионита, повышение температуры, оптимальная скорость потока подвижной фазы), ускоряющие наступление равновесия, способствуют улучшению разделения. В связи с тем, что электростатическое взаимодействие между сорбируемым веществом и ионитом зависит от рН раствора и солевого фона (особенно в случае слабых электролитов), важным фактором является подбор состава раствора. Для ионообменной хроматографии белков можно применять различные целлюлозоиониты: анионит диэтиламиноцеллюлозу (ДЭАЭЦ) и катионит карбокисметилцеллюлозу (КМЦ). Поскольку в зависимости от рН в белках присутствует преимущественно катионная или анионная формы, то применение того или иного ионита связано с ионным состоянием молекулы амфолита. Присутствие солей снижает сорбируемость белков как за счет вытеснения иона белка, так и за счет взаимодействия с ним (изменение электрического заряда).

Методом ионообменной хроматографии можно разделять различные катионы и анионы, частным способом является процесс обессоливания воды. Широко применяется данный метод при разделении органических и биологических объектов: четвертичных аммониевых оснований, аминов, аминокислот, белков, физиологических жидкостей, антибиотиков, витаминов, нуклеиновых кислот.

Гель-хроматография

Гель-хроматография (гель-фильтрационная, гель-проникающая, молекулярно-ситовая) применяется для анализа и разделения высокомолекулярных соединений, а также для отделения их от низкомолекулярных веществ. Метод позволяет также определить молекулярную массу полимеров, рассчитать кривую распределения макромолекул по молекулярным массам.

По агрегатному состоянию ее можно отнести к жидко-жидкостной хроматографии. Анализируемые растворы медленно фильтруют через колонки, заполненные гелем¹. Частицы геля состоят из гибких полимеров (ВМС), которые при набухании в растворителе образуют поры раз-

¹ Гели ВМС достаточно сильно сжимаются в колонках при небольших давлениях, поэтому достаточно часто в качестве носителя используют ненабухающие неорганические материалы, например цеолиты, имеющие постоянные и точно известные размеры пор, а также силикагели и макропористые стекла.

личного диаметра. В набухшем геле различают два типа жидкой фазы: одна - внутри гранул геля, другая - окружающая гранулы, т.е. внешняя жидкая фаза. Распределение пор в гранулах по размерам или микрообъемам является основной характеристикой геля. Она зависит от природы ВМС, температуры и природы растворителя.

В зависимости от степени набухания различают:

- мягкие гели, имеющие небольшое число поперечных связей и увеличивающих свой объем при набухании в несколько раз;
- полужесткие гели, набухающие в 1,1-1,8 раза;
- жесткие гели, ненабухающие в растворителях. Жесткими гелями являются пористые стекла и силикагели.

Для анализа водных растворов применяют гидрофильные вещества, как правило, хорошо набухающие в воде: гели декстрана (сефадексы, молселекты), агарозные (полисахариды из агар-агара) и полиакриламидные гели. Для органических растворов используют макропористые полистирольные гели, полиметилметакрилат, поливинилацетатные гели (меркогель).

При движении по хроматографической колонке растворенное вещество распределяется между свободным растворителем и растворителем, находящимся во внутренних полостях пористых частиц наполнителя (гранул геля). Разделительная способность зависит от размеров молекул разделяемых веществ и размеров внутренних полостей гранул. Большие молекулы, размеры которых превышают диаметр пор, свободно проходят вместе с растворителем в зазорах между частицами и первыми выходят со свободным объемом V_0 (V_0 - объем растворителя в колонке между частицами наполнителя без учета суммарного объема пор V). Самые маленькие молекулы, способные проникать в поры всех размеров, выходят из колонки последними с общим объемом растворителя (элюента), равным сумме $V_0 + V_s$. Молекулы промежуточного размера, способные проникать только в некоторые поры, выходят в промежуточном объеме, называемом удерживаемым объемом V_R :

$$V_R = V_0 + DV_s \quad (21.18)$$

где D -

коэффициент распределения, характеризующий доступность объема пор наполнителя для молекул данного размера. Непроницающие молекулы имеют D

$= 0$, самые маленькие - $D = 1$, при $0 < D < 1$ молекулы проникают в часть объемов пор.

Гель-фильтрацию биологических объектов в основном используют для выделения и очистки белков, нуклеиновых кислот и даже клеток (эритроцитов, лимфоцитов). Так, при внесении в колонку, заполненную сефадексом G-25 (индекс определяет размер пор²), белков и низкомолекулярных веществ, белки двигаются с внешней водной фазой ($D = 0$) и при элюировании первыми выходят из колонки. Возможно фракционирование компонентов при определенном различии в величине коэффициента D . При наличии калибровочных кривых метод применяют для определения молекулярной массы. Гель-хроматография может быть использована для удаления солей из водных растворов белков, для их концентрирования.

В заключение упомянем метод *биоспецифической хроматографии*, основанной на способности некоторых биологических субстратов избирательно взаимодействовать с определенными веществами, например антигена с антителом, гормона с рецептором и др., благодаря чему возможна их эффективная очистка. Государственная Фармакопея включает также метод *электрофореза* для разделения смесей заряженных частиц, теоретические основы которого будут рассмотрены в Главе 25 (§25.5).

Вопросы для самопроверки

1. Что такое хроматография? Рассмотрите основные принципы хроматографического разделения.
2. Какие виды классификаций хроматографических процессов Вам известны?
3. На какие виды подразделяют хроматографию по механизму процесса?
4. В чем основа гель-хроматографии и для разделения каких веществ ее используют?

² Так, сефадекс с индексом G-75 имеет размер пор, позволяющий проникать в гранулы белкам с молекулярным весом до 75 000.

ГЛАВА 22. ПРИРОДА И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсными называют системы, состоящие из многих малых частиц, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде. К дисперсным системам относят также капиллярно-пористые материалы (почвы, горные

породы, прессованные порошки, адсорбенты и др.) и двумернопротяженные системы типа пленок, поверхностных слоев на границах фаз и клеточных мембран.

Для дисперсных систем характерна высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность.

Дисперсные системы состоят как минимум из двух фаз: дисперсной фазы и дисперсионной среды. *Дисперсная фаза* - это раздробленная фаза дисперсной системы, распределенная в объеме *дисперсионной среды* - непрерывной части дисперсной системы. Как правило, дисперсная фаза состоит из частиц нерастворимого в дисперсионной среде тонкоизмельченного вещества.

Свойства, характерные для дисперсных систем, проявляют растворы высокомолекулярных веществ и коллоидных ПАВ, несмотря на формальную их гомогенность (вещества находятся в растворе в виде отдельных молекул).

Понятие «дисперсная система» значительно шире, чем «коллоидная система». К собственно коллоидным системам относят дисперсные системы с наиболее высокой степенью раздробленности вещества дисперсной фазы. Однако коллоидная химия изучает дисперсные системы и с более крупными частицами, куда относятся многие реальные системы, имеющие большое практическое значение (эмульсии, суспензии, аэрозоли, порошки и т.д.).

По определению И.И. Жукова, «коллоидная химия изучает свойства высокодисперсных гетерогенных систем на основе поверхностных явлений, а также физико-химические свойства высокомолекулярных соединений и их растворов».

§22.1. Историческое развитие науки о коллоидах

В середине XIX века в научной литературе появились работы, выделяющие в химии новый объект исследования - дисперсии. До этого времени объектами изучения химии были, как правило, истинные растворы, системы гораздо более редкие в природе и промышленности, чем коллоидные растворы. Начиная с сороковых годов стали появляться статьи, рассматривающие системы, отличающиеся от истинных растворов. Так, Ф. Сельми (1845) показал, что хлористое серебро (как и сера, берлинская лазурь и др.) хотя и может давать прозрачные системы, но они не являются истинными, молекулярными растворами, а представляют собой более грубые дисперсии («псевдорастворы»). Аналогичным образом А. Бодримон (1846) рассматривал такие вещества, как

пектин, казеин, альбумин, желатину, как особые тела, состоящие из больших сложных частиц. Томас Грэм, считающийся основоположником коллоидной химии, предложил для упомянутых выше веществ (1861) ввести термин «коллоид» и «золь», подчеркивая, что в золях в состоянии дисперсии присутствуют агрегаты молекул. Изучая процессы диффузии, он установил, что вещества, не кристаллизующиеся из раствора, а образующие аморфные осадки и студни (казеин, белки, Al_2O_3), в состоянии раствора практически не проходят сквозь тонкие поры, в отличие от кристаллизующихся веществ ($NaCl$, сахароза). Различия в диффузии позволили Грэму разделить вещества на коллоиды и кристаллоиды, однако И.Г. Борщов (1869) приходит к выводу о микрокристалличности коллоидных систем, подчеркнув этим, что коллоиды не являются отдельным классом химических веществ. В дальнейшем Грэм, делает аналогичный вывод, отмечая специфику полимерных растворов по отношению к суспензиям. В развитие теории К. Нэгели (1858) вводит понятие «мицелла» для полимолекулярного агрегата, имеющего внутреннюю кристаллическую структуру: твердые коллоиды и золи.

С изобретением ультрамикроскопа в начале XX века стало возможным определить размеры золь, зависящие от метода их приготовления. Тогда же Фрейндлихом (1909) было подчеркнуто значение больших поверхностей раздела и поверхностной энергии в коллоидных системах, особенно в связи с процессом адсорбции. В связи с этим следует упомянуть ведущую роль работ Гиббса в развитии теоретических основ поверхностных явлений.

Бурное развитие коллоидной химии в XX веке подтверждает значение открытий, сделанных в области поверхностных явлений, дисперсных систем и смежных с ними отраслях науки. Лауреатами Нобелевской премии стали Р. Жигмонди (1925), Т. Сведберг (1926, в частности, за создание ультрацентрифуги) - И. Ленгмюр (1932), А. Тиселиус (1948, за работы в области электрофореза и адсорбционного анализа), И.Р. Пригожин (1977, работы по биохимии и структурообразованию в биологических системах) и т.д.

В последние годы сфера интересов и объектов исследования значительно расширена. Огромное значение придается изучению *нанодисперсных* систем, появилась новая отрасль - *нанохимия*, изучающая особенности поведения, способы получения и применения систем, имеющих размеры порядка нескольких нанометров ($1-10^{-9}$ м) - частиц, пленок и т.д. Широкое применение получают микроэмульсии, разрабатываются все новые поверхностно-активные вещества, которые применяются преимущественно в

варианте смесей, зачастую с ВМС и белками. Все большее значение играют методы и объекты коллоидной химии в медицине, биологии и фармации, в охране окружающей среды.

Следует отметить значительную роль в развитии и становлении современной коллоидной химии отечественных ученых. Еще в 1871 г. Д.И. Менделеев в первом издании «Основ химии» писал: «...вопросы коллоидной химии должно считать передовыми и могущими иметь значение во всей физике и химии». Исследуя коллоидные системы, он показал, что почти все вещества можно получить в виде коллоидов, что подтверждает идею о всеобщности и универсальности коллоидного состояния.

Считают, что с момента появления работ Н.П. Пескова (1932) о признаках объектов коллоидной химии (гетерогенность и межфазная поверхность) начинает формироваться современная коллоидная химия как наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

В учение об адсорбции внесли большой вклад работы М.С. Цвета (1903), Б.А. Шишковского (1908), Н.А. Шилова (1915-1930). Нельзя не упомянуть о работах Ф.Ф. Рейса, открывшего в 1808 г. электрокинетические явления. Исследование этих явлений стало со второй половины XIX века содержанием одного из важнейших разделов коллоидной химии, где значительную роль играют работы А.Н. Фрумкина.

Дальнейшее развитие коллоидной химии связано с именами А.В. Думанского (учение о лиофильных системах), П.А. Ребиндера (устойчивость и разрушение дисперсных систем, физико-химия поверхностных веществ, закономерности структурообразования), В.А. Каргина (коллоидно-химические свойства лиофобных золь и полимерных систем), И.И. Жукова, С.С. Воюцкого, Б.В. Дерягина и многих других выдающихся российских ученых.

§22.2 Классификация по размеру частиц (дисперсности)

Основной характеристикой дисперсной системы, характеризующей ее раздробленность, является *дисперсность D*, представляющая собой величину, обратную размеру частицы:

$$D = 1/a \quad (22.1)$$

где a -

размер частицы (диаметр или длина ребра), м⁻¹.

Другой характеристикой степени раздробленности служит величина удельной поверхности. Удельная поверхность определяется как поверхность S , приходящаяся на единицу массы m или единицу объема V дисперсной фазы:

$$S_{уд} = S/m \quad \text{или} \quad S_{уд} = S/V \quad (22.2)$$

Она представляет собой поверхность частиц, общая масса которых равна 1 кг или общий объем которых составляет 1 м³.

В первом случае размерность удельной поверхности м²/кг, во втором - совпадает с размерностью дисперсности (м⁻¹). Отсюда следует, что и D связаны между собой прямо пропорциональной зависимостью:

$$S_{уд} = KD \quad (22.3)$$

где K - коэффициент пропорциональности.

Частицы дисперсной фазы обладают разными размерами, поэтому коэффициент K в случае полидисперсной системы определить затруднительно. Для монодисперсной системы справедливо соотношение:

$$S_{уд} = 6/\rho d \quad \text{или} \quad S_{уд} = 6/\rho l \quad (22.4)$$

где ρ - плотность вещества дисперсной фазы, d - диаметр сферической частицы или l - длина ребра кубической частицы, выражена в м²/кг.

Так, у куска графита массой в 1 кг (при плотности 2Т0³кг/м³) поверхность составляет ~ 0,04 м². При дроблении его до частиц размером 1мм поверхность увеличивается до 3 м², дальнейшее дробление до размеров в 1мкм приводит к увеличению общей поверхности частиц до 3000 м². Таким образом, поверхность 1 кг вещества в зависимости от степени измельчения варьирует в очень широких пределах.

По *дисперсности* системы подразделяют на типы:

- 1) грубодисперсные (грубые взвеси, суспензии, эмульсии, порошки, пены) с размером частиц более 10⁻⁵ м;
- 2) микрогетерогенные (суспензии, эмульсии, порошки) с размером частиц 10⁻⁵-10⁻⁷ м;
- 3) коллоидно-дисперсные или ультрамикрогетерогенные (золи, лиозоли, аэрозоли) с размером частиц 10⁻⁷-10⁻⁹ м;

4) молекулярные или ионные растворы с размером частиц менее 10^{-9} м. Свойства дисперсных систем, зависящие от размеров, сопоставлены в таблице 22.1.

Таблица 22.1. Свойства дисперсных систем разных типов

Грубодисперсные и микрогетерогенные системы	Ультрамикрогетерогенные системы	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
Непрозрачные — отражают свет	Прозрачные, опалесцирующие — рассеивают свет, дают конус Тиндаля	Прозрачные, неопалесцирующие, конус Тиндаля не наблюдается
Частицы не проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр	Частицы проходят через бумажный фильтр
Частицы задерживаются ультрафильтрами (целлофан, пергамент)	Частицы задерживаются ультрафильтрами (целлофан, пергамент)	Частицы проходят через ультрафильтры
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Неустойчивы кинетически и термодинамически	Относительно устойчивы кинетически	Устойчивы кинетически и термодинамически
Стареют во времени	Стареют во времени	Не стареют
Частицы видны в оптический микроскоп	Частицы видны в электронный микроскоп, наблюдаются в ультрамикроскоп	Частицы не видны в современные микроскопы
<i>Пример:</i> грунты $> 5 \cdot 10^{-5}$ м, эритроциты $7 \cdot 10^{-6}$ м, кишечная палочка $3 \cdot 10^{-6}$ м	<i>Пример:</i> синий золь золота $5 \cdot 10^{-8}$ м, красный золь золота $2 \cdot 10^{-8}$ м, вирус гриппа 10^{-7} м, молекула гликогена 10^{-8} м, дым $\approx 4 \cdot 10^{-8}$ м	<i>Пример:</i> истинные растворы неорганических веществ

Помимо

размера частиц, большое значение для свойств коллоидных систем имеет геометрическая форма поверхности. Форма частиц может быть очень разнообразной в зависимости от условий дробления вещества, а система приобретает коллоидные свойства даже тогда, когда хотя бы одно из трех измерений находится в области высокой дисперсности. Для примера, 1 м³ вещества, имеющий поверхность 6 м², можно раздробить на кубики с длиной ребра 10^{-8} м, расплющить в пленку толщиной 10^{-8} м или растянуть в нить сечением $10^{-8} \times 10^{-8}$ м. В первом случае поверхность увеличится до $6 \cdot 10^8$ м², пленка будет иметь поверхность $2 \cdot 10^6$ м², а нить - $4 \cdot 10^8$ м².

Частицы кубической, шарообразной или близкой к ним неправильной формы характерны для многих коллоидных систем - золь и более грубодисперсных систем - эмульсий, взвесей эритроцитов, некоторых микроорганизмов и др. К нитевидным (фибрилярным) системам относятся природные, синтетические и асбестовые волокна, нервные клетки, мышечные волокна.

Большое практическое и теоретическое значение имеют двумерные пленки: как изолированные, так и поверхностные слои на границах раздела в эмульсиях,

пенах, порах катализаторов и адсорбентов. Особый интерес представляют клеточные мембраны живых организмов. Клеточные мембраны, т.е. оболочки клеток, обычно состоят из двух или четырех ориентированных слоев больших органических молекул. Роль мембраны заключается не только в разграничении одних клеток от других, но также и в участии в жизнедеятельности организма.

§22.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каждая из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Поэтому в принципе возможно существование девяти типов дисперсных систем. Однако, поскольку необходимым условием образования дисперсной системы является ограниченная растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде, систему типа газ-газ, как правило, не включают в рассмотрение, так как она является гомогенной молекулярной и не имеет границы раздела фаз¹.

¹ Однако возможны системы с флуктуацией плотности газа, как это наблюдается в атмосфере Земли.

Сокращенно тип дисперсной системы по данной классификации записывается в виде дроби: агрегатное состояние дисперсной фазы в числителе, дисперсионной среды - в знаменателе (табл. 22.2).

Таблица 22.2. Основные типы дисперсных систем

Дисперсная Дисперсионная фаза среда		Условное обозначение системы	Тип системы	Примеры дисперсной системы
Газ	Газ	Г/Г	Системы с флуктуациями плотности	Атмосфера Земли
Жидкость	Газ	Ж/Г	Аэрозоли (туманы)	Туман, облака, аэрозоли жидких лекарств
Твердое тело	Газ	Т/Г	Аэрозоли (пыли, дымы)	Табачный дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых лекарств
Газ	Жидкость	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены	Мыльная пена, косметические пенки
Жидкость	Жидкость	Ж/Ж	Эмульсии	Молоко, майонез, лекарственные эмульсии, сырая нефть
Твердое тело	Жидкость	Т/Ж	Золи, суспензии	Дисперсии в природных водах, бактерии, лекарственные суспензии и золи

Газ	Твердое тело	Г/Т	Пористые и капиллярные системы, ксерогели	Твердые пены, хлеб, силикагель, активные угли, пемза
Жидкость	Твердое тело	Ж/Т	Пористые тела, капиллярные системы, гели	Адсорбенты, почвы, влажные грунты, гели, опал, жемчуг
Твердое тело	Твердое тело	Т/Т	Твердые коллоидные растворы	Цветные стекла, минералы, сплавы (сталь, чугун), самоцветы

Высокодисперсные системы носят название *золи* (от латинского *solutio* - раствор). В зависимости от характера дисперсионной среды это может быть гидрозоль (дисперсионная среда - вода), органозоль

(органическая жидкость), аэрозоль (дисперсионная среда - газ), твердые золи; в общем виде золи с жидкой дисперсионной средой называют лиозолями.

Грубодисперсные системы типа Г/Ж носят название *суспензий*, типа Ж/Ж - *эмульсий*, типа Т/Г - *порошки* и *пыли*.

§22.4. Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы

По кинетическим свойствам дисперсной фазы все дисперсные системы можно подразделить на два класса: *свободнодисперсные*, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли, суспензии, эмульсии), и *связнодисперсные*, в которых одна из фаз не способна к перемещению, поскольку структурно закреплена. К этому классу относятся гели и студни, капиллярно-пористые тела (диафрагмы), мембраны, пены, твердые растворы и др.

Свойства связнодисперсных систем в значительной степени определяются природой связи структурно закрепленной фазы. Согласно П.А. Ребиндеру, в том случае, когда связь образована при *коагуляции* свободнодисперсной системы, получают *коагуляционные структуры (тиксотропно-обратимые)*, часто обладающие незначительной прочностью и способностью к *тиксотропии*, *синерезису*, *набуханию* и др. Связнодисперсные системы *конденсационно-кристаллизационного типа (необратимо-разрушающиеся)* отличаются высокой прочностью. Они возникают при образовании прочных химических связей между частицами (конденсационные структуры, например гель кремниевой кислоты) или за счет срачивания кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы (кристаллизационные структуры). Такие

структурированные системы принципиально отличаются от коагуляционных по реологическим свойствам, проявляя все признаки твердого тела.

§22.5. Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

На границе раздела фаз всегда существует взаимодействие между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды за счет межмолекулярных сил. Особенно заметно влияние этих сил на границе раздела конденсированных фаз, например, в дисперсных системах, где дисперсионной средой является жидкость.

Для характеристики взаимодействия вещества дисперсной фазы с жидкой дисперсионной средой служат понятия «*лиофильность*» и «*лиофобность*». Как правило, молекулы жидкости в той или иной мере (в зависимости от степени проявления межмолекулярных сил) сольватируют (в случае воды - гидратируют) поверхность дисперсной фазы, образуя сольватные (гидратные) оболочки из молекул дисперсионной среды. Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем, называют *лиофильными* (по отношению к воде - *гидрофильными*). Если взаимодействие слабое, то системы являются *лиофобными* (по отношению к воде - *гидрофобными*). Термин «лиофильный» происходит от греческого $\lambda\omega$ - растворяю и $\phi\lambda\xi$ - любящий; а термин «лиофобный» - от $\lambda\omega$ - растворяю и $\phi\beta\theta\xi$ - страх, т.е. любящие и боящиеся растворения.

Хорошо сольватирующиеся лиофильные дисперсные системы образуются путем самопроизвольного диспергирования. Такие системы термодинамически устойчивы благодаря тому, что возрастание свободной поверхностной энергии Гиббса ($\Delta G^s > 0$) в процессе диспергирования (см. §19.1) компенсируется уменьшением энтальпии системы ($\Delta H_v < 0$) при образовании объемных сольватных оболочек и ростом энтропии (> 0) за счет поступательного движения образовавшихся частиц. В результате свободная энергия Гиббса лиофильной системы уменьшается (< 0).

Примерами лиофильных систем могут служить дисперсии некоторых глин, мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) в «хороших» растворителях.

Дисперсные системы, которые не могут образоваться за счет самопроизвольного диспергирования, называются лиофобными. Однако следует

учитывать наличие незначительного взаимодействия с дисперсионной средой, поэтому такие системы в той или иной степени лиофилизированы.

В частности, у гидрофобных золь частицы состоят из труднорастворимых соединений, отличающихся плохим сродством к воде, и, как следствие, незначительной гидратацией. К этому типу систем относятся типичные коллоидные растворы - золи металлов (золота, серебра и др.), галогенидов серебра, сульфида ряда металлов и т.п. Гидрофобные золи являются основным классом коллоидных систем, у которых ярко выражена гетерогенность, высокая дисперсность и термодинамическая неустойчивость.

§22.6. Растворы высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные и высокополимерные соединения (ВМС) и их растворы занимают особое место в классификации дисперсных систем. Растворы ВМС, образуясь самопроизвольно и обладая всеми свойствами истинных растворов, проявляют ряд признаков коллоидного состояния. При растворении такие вещества диспергируются до сольватированных макромолекул, в результате чего хотя и возникают однофазные, устойчивые и обратимые системы (раствор белка в воде, каучука в бензоле), но размеры их макромолекул сравнимы с таковыми у коллоидных систем (например, вирус гриппа (100 нм) превышает по размерам частицы золя золота (20-50 нм)).

Как следствие, растворы ВМС проявляют как свойства характерные только для данного класса соединений, так и свойства истинных растворов и дисперсных систем. К свойствам, позволяющим называть растворы ВМС *молекулярными коллоидами*, можно отнести особенности диффузии, особенности оптических и электрических свойств, способность к фильтрации, структурообразование, превращение в типично гетерогенные золи при замене растворителя.

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды классификации дисперсных систем существуют?
2. Что является основной характеристикой дисперсной системы?
3. Как связаны между собой дисперсность и удельная поверхность?
4. Чем определяется область коллоидно-дисперсного состояния?
5. Проведите классификацию по всем типам: суспензий, эмульсий, капиллярно-пористых тел.

ГЛАВА 23. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

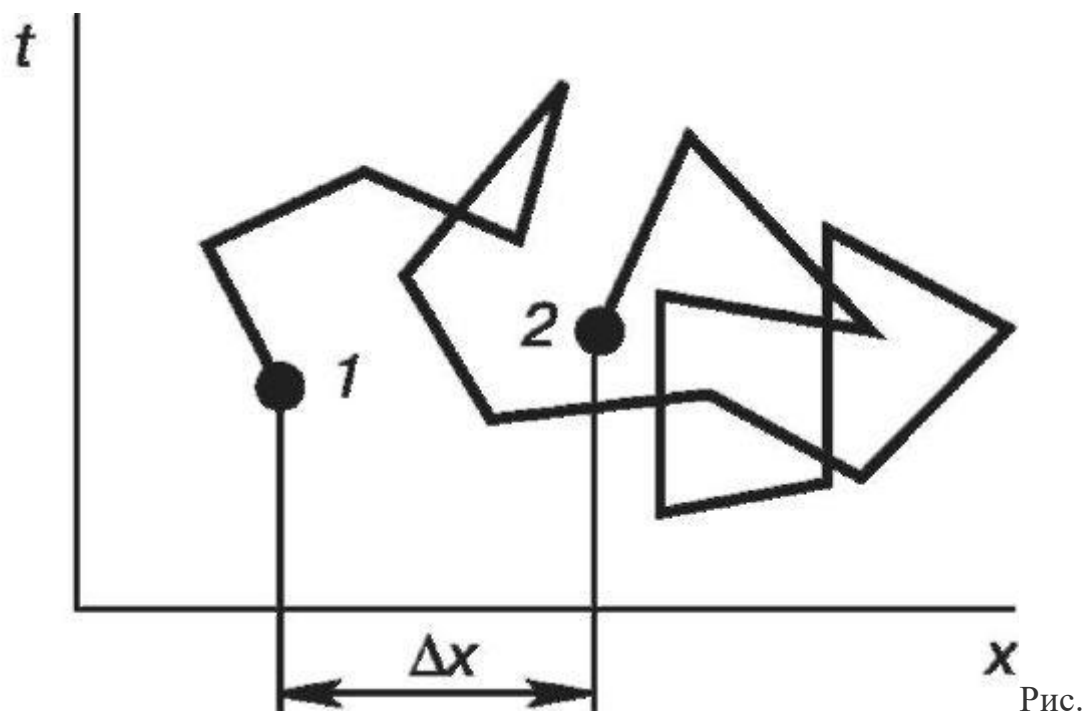
§23.1. Броуновское движение

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем можно исследовать, наблюдая броуновское движение, диффузию и осмос.

Броуновское движение проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул дисперсионной среды (жидкости или газа), находящихся в состоянии интенсивного молекулярно-теплового движения. Оно наблюдается у любых мельчайших частиц и тем интенсивнее, чем выше температура и меньше масса частицы и плотность дисперсионной среды. Если крупные частицы перемещаются незначительно, то частицы коллоидной дисперсности, проявляя как поступательное, так и вращательное и колебательное броуновское движение, перемещаются в самых разных направлениях. Наблюдаемая траектория движения представляет собой ломаную линию совершенно неопределенной конфигурации (рис. 23.1).

Перемещение частиц фиксируют, например, с помощью кинематографической микросъемки при наблюдении под микроскопом.

Крупные частицы при столкновении с молекулами окружающей среды получают импульсы, взаимно компенсирующие друг друга. Если же размеры частиц невелики, то



23.1. Схема перемещения частицы при броуновском движении: Δx - величина смещения от точки 1 до точки 2; t - время

статистически всегда возможно, что за определенный интервал времени число ударов молекул или их интенсивность с одной стороны будут большими, чем с другой, в результате чего результирующая сила вызовет смещение частицы. Количественной мерой перемещения при броуновском движении является величина среднего смещения (или сдвига)

частицы Δx за некоторый промежуток времени t . Смещением или сдвигом называют расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещения x . Смещение одинаково вероятно как слева направо, так и в противоположном направлении, поэтому при вычислении среднего смещения за большой промежуток времени Δx может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину всех смещений без учета направления движения:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}} \quad (23.1)$$

где n - число смещений (число отрезков ломаной линии); Δx_i - отдельные проекции смещения частиц на ось x . Согласно статистической теории броуновского движения, созданной А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905-1906 годах на основании постулата о совершенной хаотичности движения, для сферических частиц среднее значение квадрата смещения Δx^2 за время t равно:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t \quad (23.2)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; η - вязкость среды, r - радиус частиц; N_A - постоянная Авогадро; t - время.

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского (23.2) подтверждает тот факт, что частицы перемещаются тем быстрее, чем выше температура, меньше размер частиц и вязкость среды. В частности, с увеличением размера частиц, прежде всего, прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается только колебательное.

При изучении броуновского движения было открыто явление флуктуации в распределении частиц, что явилось важным шагом в развитии статистических методов исследования.

§23.2. Диффузия

Диффузией называют самопроизвольное движение частиц среды, приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций или установлению равновесного распределения концентраций частиц данного сорта в данной среде.

Диффузия свойственна как молекулярным, так и коллоидным растворам, и может осуществляться за счет броуновского движения. Броуновское движение хаотично и беспорядочно, но если в системе имеются участки с различной концентрацией частиц, то суммарное число смещений будет всегда больше со стороны участка с высокой концентрацией и высоким химическим потенциалом в сторону участка более разбавленного и с меньшим химическим потенциалом. На рис. 23.2 представлена схема процесса диффузии и изменение концентрационных профилей при перемещении частиц из объема с исходной концентрацией c (рис. 23.2, кривая 1, $t = 0$) в объем чистой дисперсионной среды. Кривые изменения концентрации в направлении x показывают распределение частиц в системе в различные моменты времени t . Естественно, что наибольшие изменения концентрации dc/dx наблюдаются вблизи начальной границы раздела АВ. По окончании определенного времени (рис. 23.2, кривая 5, $t = \infty$) в системе устанавливается равновесие, характеризуемое равенством химического потенциала и концентрации частиц по всему объему системы. Процесс диффузии идет самопроизвольно, поскольку он сопровождается увеличением энтропии системы (§2.4).

Количественно диффузия описывается законами Фика (см. §17.9), согласно которым:

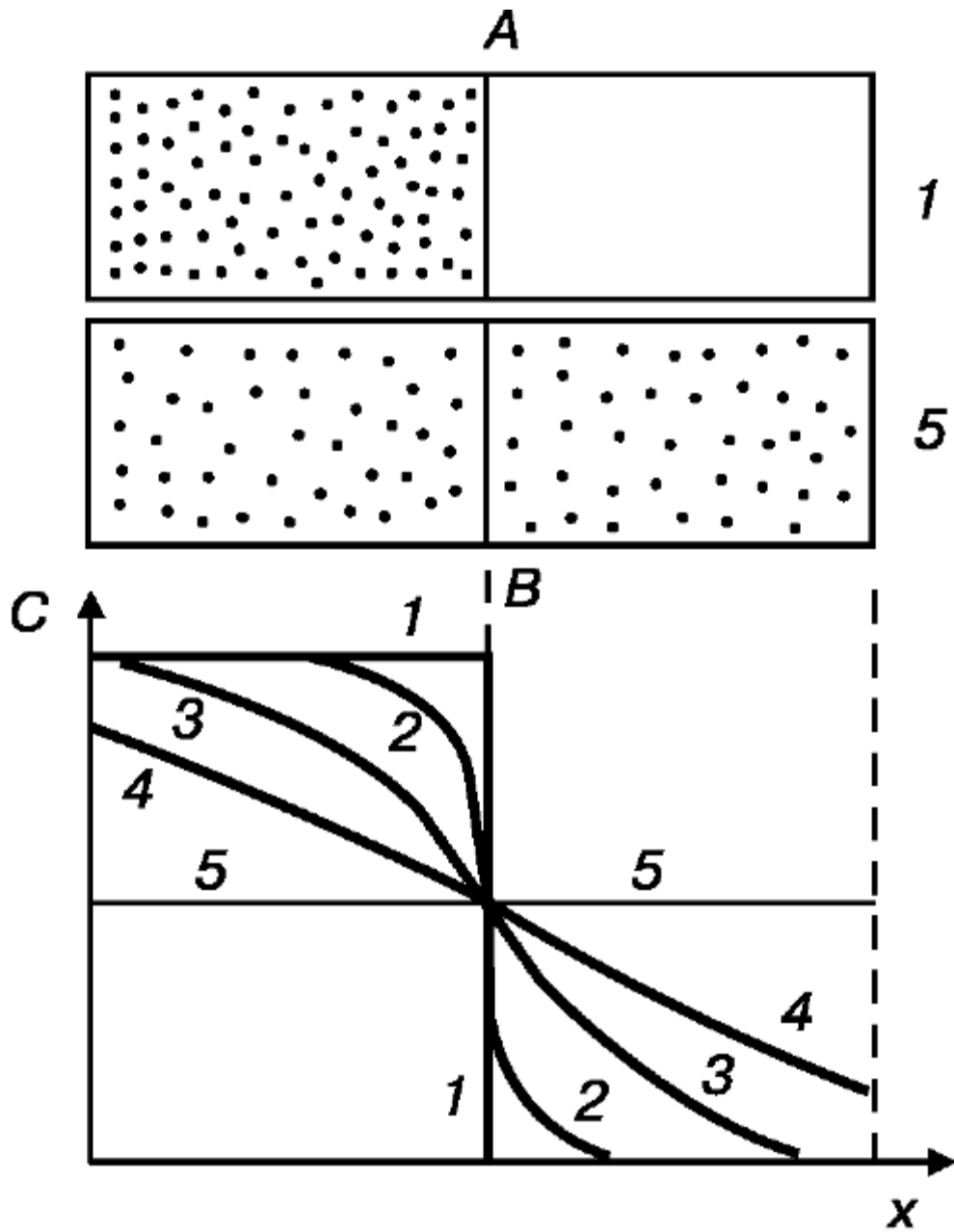


Рис.

23.2.Изменение концентрационных профилей за время от $t = 0$ (1) до $t = \infty$ (5)

$$\frac{dm}{dt} = DS \left(- \frac{dc}{dx} \right) \quad (23.3)$$

где dm/dt - количество вещества продиффундировавшего за единицу времени через сечение площадью S ; $(-dc/dx)$ - градиент концентрации в направлении x (знак минус указывает, что диффузия идет в сторону уменьшения концентрации); D - коэффициент диффузии.

Физический смысл величины D можно увидеть из уравнения (23.3), если принять S и dc/dx равными единице. Тогда:

$$D = \frac{dm}{dt} \quad (23.4)$$

откуда следует, что коэффициент диффузии равен количеству вещества, переносимого через единицу площади за единицу времени при единичном градиенте концентрации dc/dx . Коэффициент диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) является количественной мерой диффузии в стандартных условиях, он пропорционален температуре и подвижности частиц в данной среде. Для сферических частиц справедливо уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad (23.5)$$

где r - радиус сферической частицы; η - вязкость среды.

Уравнение Эйнштейна (23.5) является одним из основных в коллоидной химии для определения размеров коллоидных частиц и молекулярной массы полимеров по величине коэффициента диффузии D . Если использовать растворитель, в котором молекула полимера принимает сферическую форму, то, рассчитав по уравнению (23.5) радиус молекулы, можно вычислить молекулярную массу вещества по формуле:

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \quad (23.6)$$

где ρ - плотность вещества дисперсной фазы (полимера).

Для определения D измеряют скорость изменения концентрации в слое среды, где происходит диффузия. Концентрацию дисперсных систем чаще всего находят оптическими методами, измеряя показатель преломления, оптическую плотность раствора и т.д. В тех случаях, когда по уравнению (23.3) оценка D затруднительна, можно пользоваться данными о среднем смещении частиц при броуновском движении Δx , поскольку благодаря взаимосвязи процесса диффузии с броуновским движением при сопоставлении уравнений (23.2) и (23.5) получаем:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt \quad (23.7)$$

Уравнение

(23.7) особенно важно для оценки скорости движения фронта диффундирующего вещества. Ориентировочно время прохождения фронтом пути l (соответствующего Δx) определяется как $t \sim l^2/2D$.

Порядок значений D составляет 10^{-9} м²/с для обычных молекул и ионов и 10^{-11} - 10^{-13} м²/с для коллоидных частиц, т.е. отличается на 2-4 порядка. Так, при 20°C для сахарозы $D = 4,6 \cdot 10^{-10}$ м²/с, а для высокомолекулярного полистирола - $8,3 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Как следствие, для коллоидных частиц, характеризующихся значением $D = 5 \cdot 10^{-13}$ м²/с время прохождения 0,01 м (1 см) составит около трех лет, тогда как для молекул - несколько часов.

Низкая скорость диффузии, а также малая концентрация частиц дисперсной фазы является причиной того, что, в коллоидно-дисперсных системах процессы диффузии и осмоса, обусловленные тепловым движением, долгое время не были обнаружены.

§23.3. Осмотическое давление

Явление осмоса (см. §6.1) присуще не только молекулярным (истинным), но и коллоидным растворам. При разделении двух растворов разной концентрации (или раствора и чистого растворителя) полупроницаемой мембраной, возникает поток растворителя в раствор с большей концентрацией, направленный на выравнивание концентрации растворов. Повышение давления в области перетекания растворителя приводит к ослаблению потока и последующему установлению равновесного состояния, характеризующегося определенным значением *осмотического давления* π . Процесс осмоса в кинетической трактовке объясняется избыточным числом ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора, т.е. обусловлен молекулярно-кинетическими свойствами системы.

Равновесное осмотическое давление для идеальных растворов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT \quad (23.8)$$

где c -

молярная концентрация.

Из уравнения (23.8) можно видеть, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и температуры. Поэтому при применении уравнения Вант-Гоффа к коллоидным растворам удобно пересчитать концентрации растворенного вещества на количество частиц в системе. В связи с этим для дисперсных систем вводят *частичную концентрацию* ν , под которой понимают число частиц (ионов, молекул, коллоидных частиц) в единице объема раствора. Частичная и молярная концентрации связаны между собой соотношением: $c = \nu/N_A$, поэтому уравнение Вант-Гоффа, выраженное с использованием частичной концентрации, приобретает вид:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT \quad (23.9)$$

Расчеты по

уравнению (23.8) показывает, что для одномолярного раствора неэлектролита при $T = 293 \text{ К}$ $\pi = 2,27 \text{ МПа}$ (22,4 атм). Какие же величины осмотического давления возможны для коллоидных растворов?

Известно, что в лиофобных золях вследствие их низкой агрегативной устойчивости и больших размеров частиц частичная концентрация очень мала (на 5-7 порядков меньше, чем в истинных растворах при той же массовой концентрации). Пусть золь золота массовой концентрации 0,5% имеет сферические частицы диаметром $d = 10^{-8} \text{ м}$ (10 нм). Рассчитаем число частиц, частичную концентрацию и осмотическое давление такого коллоидного раствора. Объем отдельной частицы $V = \pi d^3/6 \sim 0,5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$, а масса (при плотности золота $\rho = 20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) $m_{\text{част}} = \rho V = 1 \cdot 10^{-20} \text{ кг}$. При массовой концентрации 0,5% в литре раствора содержится $5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ вещества или $\nu = m_{\text{общее}}/m_{\text{част}} = 5 \cdot 10^{17}$ частиц. Согласно (23.9) осмотическое давление такого коллоидного раствора составит 2,02 Па, что на 6 порядков ниже, чем у одномолярного раствора неэлектролита.

Такая малая величина осмотического давления с трудом может быть обнаружена, не говоря уже о невозможности измерения с достаточной точностью, в связи с чем осмотическое давление в коллоидных системах длительное время не отмечалось. Помимо того, осмотическое давление, создаваемое коллоидными частицами, маскируется или искажается неизбежно присутствующими в золях электролитами. Полностью очистить золь от электролита невозможно, а даже небольшая концентрация электролита сильно влияет на величину π . Помимо этого, при наличии электролита в среде

золя или раствора ВМС имеются затруднения, связанные с возникновением мембранного равновесия Доннана

(см. §30.6)

И еще одно обстоятельство препятствует использованию осмотических измерений для характеристики золь. В связи с термодинамической неустойчивостью коллоидных растворов в них возможно протекание процессов агрегации и дезагрегации, что приводит к непостоянству величины π во времени. Исходя из уравнения (23.9) можно показать, что при одинаковой массовой концентрации частиц золя с разным размером частиц соотношение осмотических давлений подчиняется уравнению:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{d_2^3}{d_1^3} \quad (23.10)$$

Такая

сильная зависимость осмотического давления от размера частиц при наличии соответствующей аппаратуры может быть использована как для определения размеров частиц, так и для исследования их агрегирования в дисперсных системах.

Более благоприятным изучение осмотического давления представляется в растворах высокомолекулярных веществ (лиофильных коллоидов), поскольку уже при сравнительно небольших массовых концентрациях за счет относительно малых размеров молекул (на фоне коллоидных частиц) они показывают измеримые величины осмотического давления. Так, осмотическое давление раствора яичного альбумина при концентрации белка 34 г/л оказалось равным 2270 Па, что соответствует (согласно уравнению (23.8)) 0,001 М раствору. Таким образом, оказалось возможным рассчитать молекулярную массу белка $M = 34/0,001 = 34\ 000$, близкую к значению M , определенному другими независимыми методами. В результате разработаны методы определения молекулярной массы по осмотическому давлению для веществ с M от 10 тыс. до 200-300 тыс., а в особых случаях до 1 млн., включая такие важные группы соединений, как белки, каучуки, полисахариды и др.

Значение осмоса особенно велико в физиологических процессах, поскольку в любом организме каждая клетка снабжена полупроница-

емой мембраной. Несмотря на то, что основной вклад в осмотическое давление вносят растворы низкомолекулярных соединений, вклад коллоидной составляющей нельзя недооценивать. Так, осмотическое давление человека составляет 780 кПа при 37°C. Оно обусловлено главным образом присутствием

в крови ионов неорганических солей и в меньшей степени - наличием коллоидных частиц и белков. И если присутствующие в плазме крови коллоидные частицы (эритроциты, лейкоциты и др.) почти не влияют на осмотическое давление, то наличие белков приводит к составляющей осмотического давления, называемой *онкотическим давлением*. Величина онкотического давления составляет порядка 2,5-4,0 кПа и не превышает 0,5% от общего осмотического давления плазмы крови. Однако онкотическое давление играет важную роль в обмене водой между кровью и тканями. Например, при воспалении повышается местный обмен веществ, что приводит к усилению распада макромолекул на более мелкие молекулы, т.е. увеличению количества структурных единиц в очаге и повышению в нем онкотического и осмотического давления; таким образом, в очаге увеличивается объем жидкости. Использование гипертонических растворов (с повышенным осмотическим давлением) в повязках и тампонах приводит к оттоку жидкости, очистке раны от гноя и снятию отека.

В заключение следует отметить, что осмотические свойства обнаруживаются не только при наличии мембраны, препятствующей диффузии растворенных и диспергированных веществ. Подобные явления отмечаются и в других системах, имеющих ограничения для перемещения коллоидных частиц или макромолекул полимеров, например в гелях, студнях, ионообменных адсорбентах, где частицы взаимно фиксированы в виде ажурной пространственной сетки.

Броуновское движение, диффузия и осмос являются молекулярнокинетическими свойствами, обусловленными тепловым хаотичным движением кинетических единиц. Поэтому данные свойства в равной мере присущи не только истинным молекулярным растворам, но и дисперсным системам, где в качестве кинетических единиц присутствуют частицы дисперсной фазы или молекулы ВМС (молекулярные коллоиды). Однако, как было показано, несмотря на общность закономерностей, в коллоидных растворах молекулярно-кинетические свойства выражены значительно слабее за счет низкой частичной концентрации. Тем не менее, изучение молекулярно-кинетических свойств позволяет

экспериментально определить важнейшую характеристику коллоидной системы - ее дисперсность, которую можно оценить и при исследовании процесса *седиментации*.

§23.4. Седиментация в дисперсных системах и седиментационный анализ

Седиментацией (от лат. *sedimentum* - осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной дисперсионной среде под действием силы тяжести. Всплывание частиц (например, капель в эмульсиях) носит название *обратной седиментации*.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды η . На каждую частицу в системе действует сила тяжести F_g и сила Архимеда F_A . Поскольку эти силы направлены в разные стороны, равнодействующая сила, вызывающая седиментацию, равна:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = mg - m_0g = \nu\rho g - \nu\rho_0g = \nu(\rho - \rho_0)g \quad (23.11)$$

где m и m_0 -

масса частицы и вытесненной ей среды, ρ и ρ_0 - плотности вещества частицы и среды, ν - объем частицы, g - ускорение силы тяжести. Если $\rho > \rho_0$, то происходит оседание частиц ($F_{\text{сед}} > 0$), при $\rho < \rho_0$ наблюдается всплывание ($F_{\text{сед}} < 0$) частиц (обратная седиментация). Для сферических частиц радиусом r

$$F_{\text{сед}} = \nu(\rho - \rho_0)g = 4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (23.12)$$

При

движении частиц возникает сопротивление со стороны среды в виде силы трения, пропорциональной скорости движения частиц. Для сферических частиц сила трения представлена в виде закона Стокса:

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta r u \quad (23.13)$$

где u -

скорость движения частицы.

При установлении стационарного режима силы седиментации и трения выравниваются, и движущая сила становится равной нулю. С этого момента скорость движения частицы становится постоянной и рассчи-

тывается из условия $F_{свд} = F_{мр}$; приравняв уравнения (23.12) и (23.13), получаем уравнение для скорости оседания сферических частиц:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (23.14)$$

Относительно радиуса частицы уравнение (23.14) принимает вид:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} = K\sqrt{u} \quad (23.15)$$

где

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Для частиц

произвольной формы уравнение (23.15) дает эквивалентный радиус (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью). Уравнение (23.15) лежит в основе *седиментационного анализа*, поскольку, измерив скорость оседания частиц, можно рассчитать их радиус. Седиментационный анализ является одним из видов *дисперсионного анализа* и имеет большое практическое значение, поскольку дисперсность - одна из основных характеристик, определяющих показатели многих материалов, в частности в фармацевтической промышленности (порошков, паст, мазей и др.).

Из уравнения (23.14) следует, что скорость оседания частиц зависит от их размера, разности плотностей частиц и среды, вязкости среды. Следовательно, седиментацией можно управлять, изменяя плотность и вязкость среды.

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации S , величина которой определяется как отношение скорости оседания к ускорению свободного падения $S = u/g$, или, согласно уравнению (23.14):

$$S = \frac{u}{g} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta} \quad (23.16)$$

Константа

седиментации зависит от размеров частиц и природы фаз. Единицей константы седиментации является сведберг ($1 \text{ Св} = 10^{-13} \text{ с}$) или просто секунда. Так, в аэрозолях константа седиментации во много раз выше, чем в лиозолях за счет низкой вязкости и плотности газовой среды. Например, для частиц кварца радиусом 10^{-5} м константа седиментации в воде равна $325 \text{ МСб} = 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, в воздухе $\sim 10^{-3} \text{ с}$. Величина, обратная константе седиментации, является мерой кинетической устойчивости дисперсной системы.

В монодисперсной системе все частицы движутся с одинаковой скоростью, поэтому в суспензиях спустя некоторое время возникает четкая опускающаяся граница. Если определить скорость ее движения (например, в мерном цилиндре), то по формуле (23.15) можно рассчитать радиус частиц. По мере роста дисперсности скорость оседания частиц резко уменьшается, и для частиц золя на установление равновесия могут потребоваться месяцы и годы. В табл. 23.1 представлены данные оседания монодисперсных частиц кварца в воде на высоту 10^{-2} м (1 см).

Таблица 23.1. Скорость седиментации сферических частиц кварца в воде

Радиус частиц, м ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Скорость седиментации м/с	3,6·10 ⁻⁴	3,6·10 ⁻⁶	3,6·10 ⁻⁸	3,6·10 ⁻¹⁰	3,6·10 ⁻¹²
Время оседания частиц на 1 см	28 с	46,5 мин	77,5 ч	323 дня	89 лет

Из данных

таблицы видно, что частицы коллоидных размеров оседают чрезвычайно медленно. В этом случае большую роль начинают играть молекулярно-кинетические свойства, в частности диффузия. Поскольку при оседании частиц происходит уменьшение их концентрации в верхних слоях и увеличение в нижних за счет седиментационного потока, то возникает встречный диффузионный поток снизу вверх согласно первому закону Фика (23.3). Анализом уравнений (23.3-23.5) и (23.14) можно показать, что характер поведения частиц в дисперсных системах определяется их размером и разностью плотностей частиц и среды. Чем больше разность плотностей и больше размер частиц, тем значительнее роль седиментации по отношению к тепловому движению. Так, для частиц грубодисперсных можно пренебречь диффузией. Для микрогетерогенных систем (суспензий, эмульсий и т.д.) основная масса частиц дисперсной фазы за сравнительно короткое время оказывается в осадке, такие системы *кинетически (седиментационно) неустойчивы*. Для ультрамикрогетерогенных систем (золи) очень незначительна роль седиментации, такие системы *седиментационно устойчивы*.

В целом в золях и суспензиях спустя некоторое время (иногда дни и недели) устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие*, характеризующееся неоднородным распределением частиц по высоте. В суспензиях седиментационно-диффузионное равновесие реализуется для частиц размером не более 10^{-7} м, т.е. для частиц, которые перемещаются поступательно в процессе теплового движения. Путем подсчета числа частиц (c_1 и c_2) на двух различных уровнях (h_1 и h_2) можно получить массу и, как следствие, радиус частиц. Для этого используют барометрическое уравнение Лапласа, выведенное

для равновесного распределения частиц газа по высоте (что еще раз подтверждает близость молекулярно-кинетических свойств молекулярных и коллоидных систем):

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N_A(\rho - \rho_0)}{RT\rho} \quad (23.17)$$

где m -

масса частицы¹.

В отличие от газов (и аэрозолей), в системах с жидкой дисперсионной средой (суспензии, золи) наблюдается очень резкое изменение концентрации по высоте. Так, в газах высота, на которой наблюдается уменьшение концентрации частиц в два раза (характеристическая высота - $h/2$) составляет порядка 5 км, в то время как для частиц микронного размера в жидкой среде не превышает несколько десятков микрон, что чрезвычайно затрудняет использование формулы (23.17). С другой стороны, для растворов полимеров (в частности, белков) характеристическая высота может быть достаточно большой (при $M \sim 40\,000$, $\rho = 1300$ кг/м³ $h/2 = 20$ м). В этом случае в сосудах небольшой высоты концентрация практически не изменяется по высоте. Для эффективного распределения концентрации по высоте используют исследование седиментационного равновесия полимеров в центробежном поле, т.е. увеличивают седиментацию с помощью *центрифуги*.

Для седиментации ультрамикрорегетерогенных систем русским исследователем А.В. Думанским в 1912 г. было предложено использовать центробежное поле, позднее шведский ученый Сведберг разработал ультрацентрифугу для подобных измерений. Скорость седиментации в центробежном поле не остается постоянной, а растет пропорционально расстоянию от центра вращения, что характерно для ускоренного оседания частиц. Кроме того, она сильно зависит от частоты вращения центрифуги. Таким образом, определив различными способами (например, по

¹ Изучение седиментационно-диффузионного равновесия монодисперсной суспензии гуммигута позволило Перрену впервые рассчитать число Авогадро N_A .

почернению фотопластинки, помещенной за кюветой с центрифугируемой дисперсной системой) зависимость концентрации частиц от расстояния до оси вращения l можно определить массу и размер частиц. В случае полимеров, с учетом того, что $mN_A = M$, определяют молекулярную массу (M) полимеров:

$$M = \frac{2RT\rho \ln \frac{c_1}{c_2}}{\omega^2 (\rho - \rho_0)(l_2^2 - l_1^2)} \quad (23.18)$$

где ω -

частота вращения. Этот метод является одним из основных для определения молекулярной массы полимеров. Однако следует учитывать, что при выводе седиментационных уравнений предполагалась *сферическая* форма частиц, что не всегда корректно и бывает причиной ошибок в определении дисперсности и молекулярной массы.

Помимо того, что в расчетах предполагается сферическая форма частиц, для соблюдения закона Стокса, а следовательно и для седиментационного анализа требуется выполнение ряда условий, при которых соблюдаются закономерности, описываемые уравнениями (23.14-23.15). Во-первых, должна быть обеспечена достаточно низкая концентрация частиц дисперсной фазы, т.е. седиментация должна изучаться в разбавленных системах (не более 1-2%), где не наблюдаются столкновения и взаимное влияние частиц. Во-вторых, имеются ограничения по размерам частиц. Большие частицы (более 10^{-4} м) могут двигаться ускоренно и вызывать турбулентности, а слишком мелкие частицы (менее 10^{-7} м) практически не седиментируют, поэтому область дисперсности, изучаемая методом седиментации, ограничивается интервалом 10^{-4} - 10^{-7} м.

В-третьих, для седиментационного анализа следует подбирать жидкость, смачивающую данную твердую поверхность или добавлять стабилизирующие вещества, повышающее смачивание. Данное требование связано с тем, что требуется отсутствие скольжения между оседающей частицей и средой, обусловленное полной смачиваемостью поверхности частиц. На седиментацию может влиять сольватация - это особенно существенно, когда толщина сольватных слоев соизмерима с размерами частиц (для малых частиц размером менее 10^{-6} м), поскольку следует учитывать толщину и вязкость жидкости в сольватном слое. И наконец, суспензия не должна коагулировать в процессе седи-

В ультрацентрифугах определяемая область дисперсности расширяется до 10^{-8} м.

ментации, т.е. размеры частиц должны в течение опыта оставаться постоянными.

Реальные дисперсные системы чрезвычайно редко бывают моодисперсными. Как правило, частицы неоднородны по размерам и в задачу седиментационного

анализа входит определение *распределения частиц по размерам*, т.е. относительного содержания различных фракций в полидисперсной системе. *Фракцией* называют совокупность частиц, имеющих размеры, лежащие в определенных интервалах, например фракция 1-5 мкм, 6-10 мкм и т.д. Каждую фракцию можно рассматривать как отдельную монодисперсную систему.

Определение дисперсного состава суспензий, порошков, аэрозолей и других микрогетерогенных систем основано на разнообразных седиментометрических методах дисперсионного анализа. К ним относят:

- Отмучивание - разделение суспензий на фракции путем многократного отстаивания и сливания.
- Измерение плотности столба суспензии, изменяющейся вследствие седиментации частиц.
- Пофракционное (дробное) оседание.
- Метод отбора массовых проб.
- Накопление осадка на чашечке весов.
- Электрофотоседиментометрия, основанная на изменении интенсивности пучка света, проходящего через столб суспензии.
- Седиментометрия в поле центробежных сил.

Каждый метод ограничивается определенным интервалом дисперсности.

Известны и применяются на практике различные приборы - седиментометры. Наиболее широкое распространение получили методы накопления и взвешивания осадка. Принцип метода состоит в том, что через определенные интервалы времени взвешивают чашку, опущенную в суспензию, и по нарастанию ее массы судят о соотношении различных фракций в дисперсной системе. Роль весов могут выполнять различные приборы: от упругих стеклянных стержней (весы Фигурновского) до приборов с электронной системой регистрации и записи кинетического хода процесса. В лабораторной практике до настоящего времени широко используются торсионные весы (рис. 23.3). В данном методе анализа по мере оседания частиц их масса на чашке, погруженной на определенную высоту (H) суспензии, увеличивается по-разному. В случае оседания монодисперсной суспензии нарастание массы идет линейно до тех пор, пока все частицы не достигнут заданного уровня (рис. 23.4).

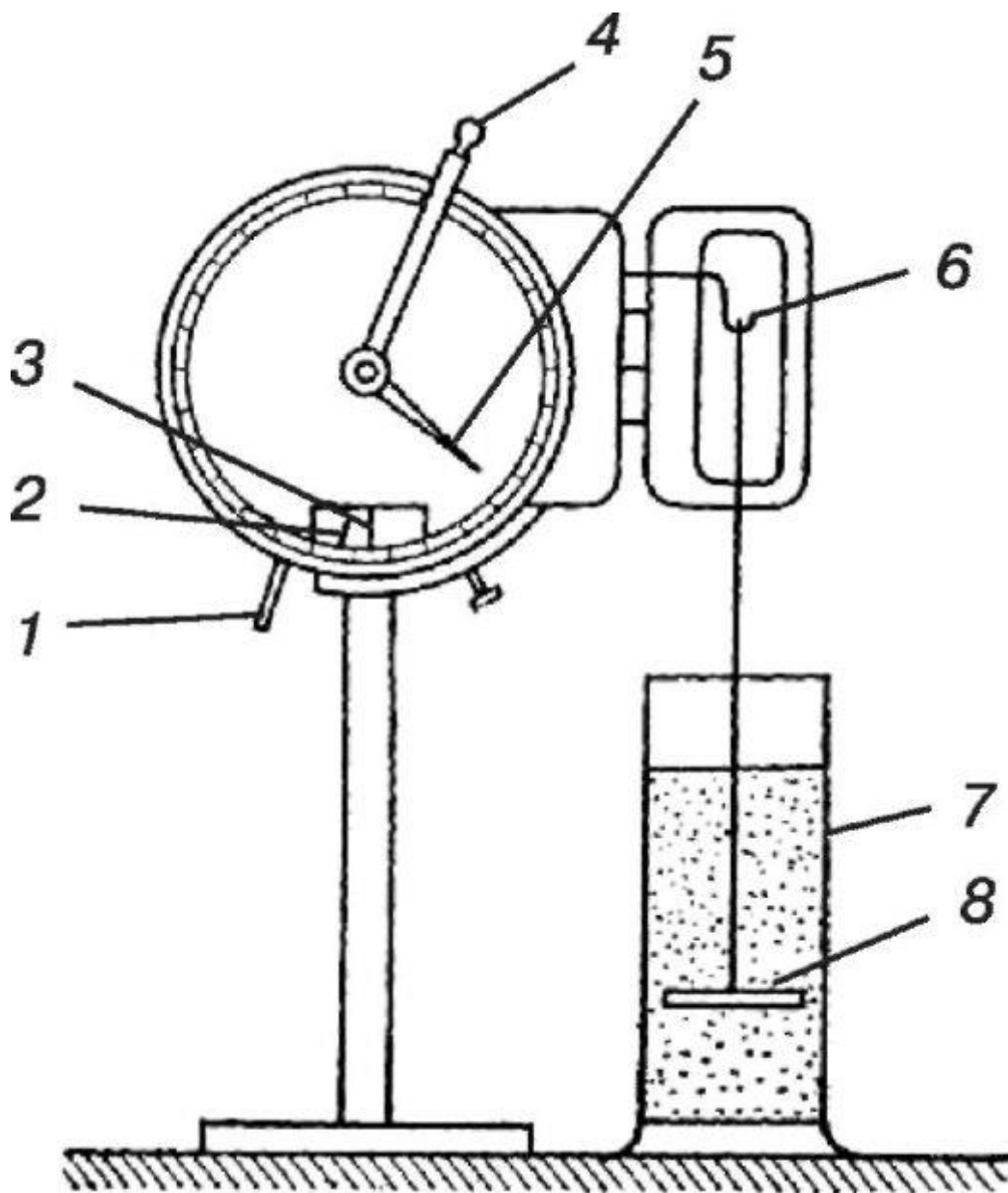


Рис.

23.3.Схема торсионных весов:

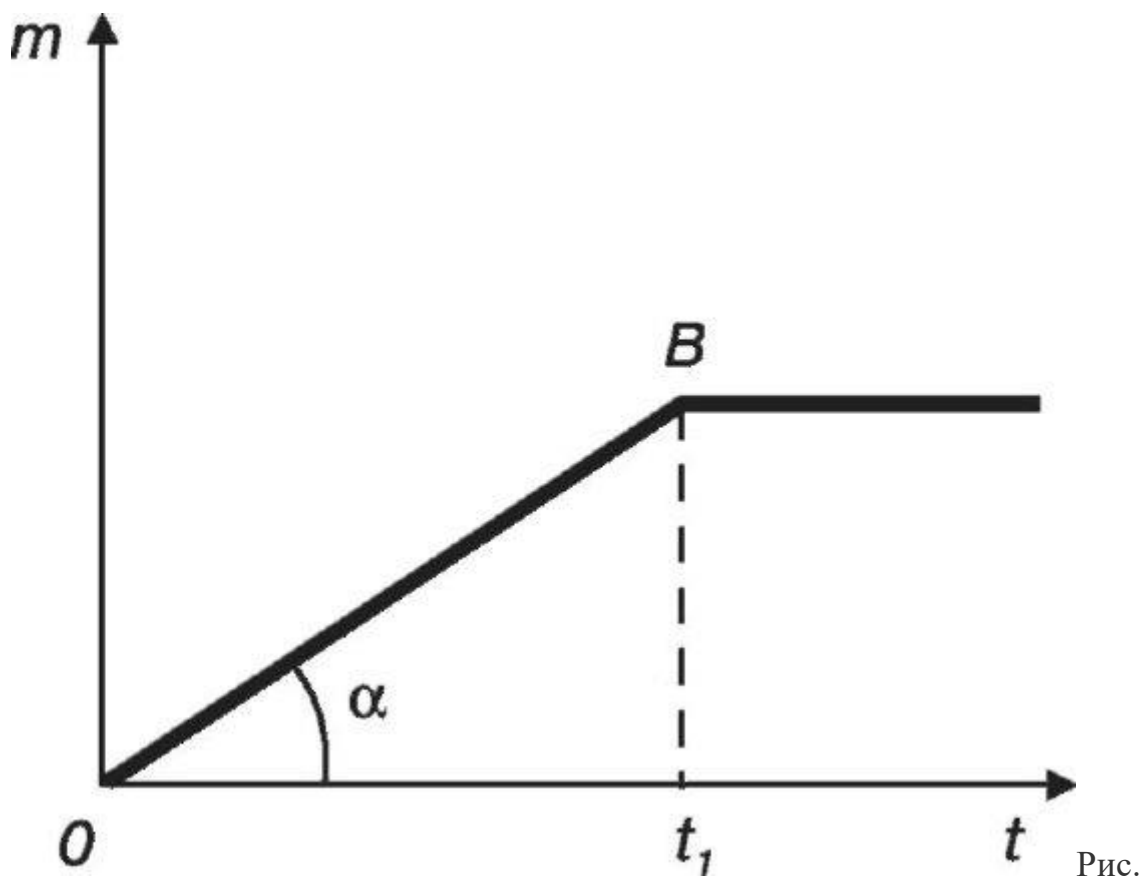
1 - арретир; 2 - стрелка весов;

3 - ряска; 4 - рычаг уравновешивания;

5 - стрелка циферблата; 6 - крючок для

чашки; 7 - стеклянный цилиндр;

8 - чашка



23.4. Кривая седиментации монодисперсной системы

Скорость накопления осадка является величиной постоянной и определяется как dm/dt , что соответствует тангенсу угла наклона прямой $\operatorname{tg}\alpha$ на рис. 23.4. По прошествии времени t_1 масса осадка на чашке перестает расти. Метод позволяет определить линейную скорость оседания частиц данного размера как $u = H/t_1$ и, по уравнению (23.15), рассчитать радиус (или эквивалентный радиус) частиц:

$$r = \sqrt{K \frac{H}{t_1}} \quad (23.19)$$

Для полидисперсной системы характерен первоначальный резкий рост массы осадка, так как прежде всего оседают наиболее тяжелые частицы, затем все более медленные. Кривая седиментации, т.е. зависимость массы осевшего осадка от времени (рис. 23.5) в этом случае может быть представлена как ломаная линия, отвечающая бесконечно большому числу фракций. По кривой седиментации можно рассчитать массы и скорости оседания отдельных фракций. Если в случае монодисперсной системы по массе осевшего осадка рассчитывают радиус частиц одного размера, то для полидисперсной систе-

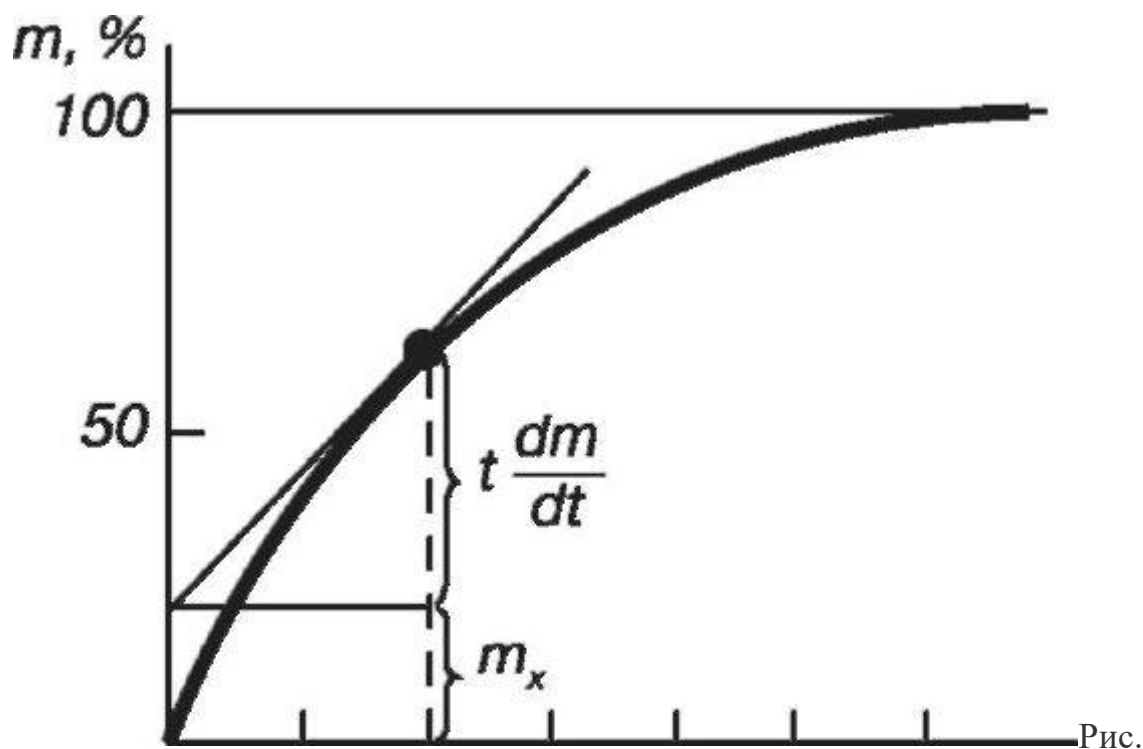


Рис. 23.5. Кривая седиментации полидисперсной суспензии: m_x - масса частиц, полностью выпавших к моменту времени t_x

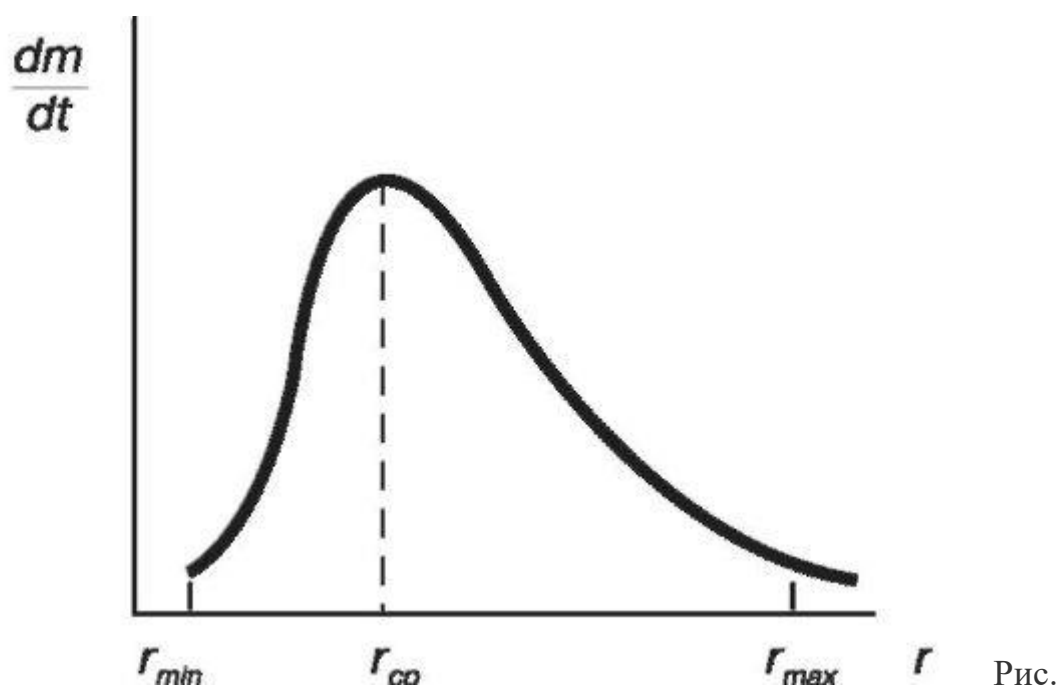


Рис. 23.6. Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам
мы можно определить долю каждой фракции в осадке на чашке и рассчитать кривую распределения частиц по размерам для данной суспензии (рис. 23.6).

Седиментометрический анализ кинетически устойчивых систем (золей, растворов ВМС) проводят в ультрацентрифугах. Современная ультрацентрифуга представляет собой сложный аппарат, центральной частью которого является ротор (с частотой вращения 60 000 об/мин и выше) с

точной регулировкой температуры и оптической системой контроля за процессом осаждения. Кюветы для исследуемых растворов вмещают всего 0,5 мл раствора.

Помимо скоростных ультрацентрифуг, в которых седиментация преобладает над другими молекулярно-кинетическими процессами, широкое применение нашли ультрацентрифуги с меньшим числом оборотов (до 20 000 об/мин), в которых определения проводят в условиях седиментационно-диффузионного равновесия. Для определений на ультрацентрифуге применяют очень разбавленные растворы исследуемых веществ - не выше 0,02-0,1% - ной концентрации, с тем, чтобы избежать ассоциации частиц при центрифугировании.

Ультрацентрифуги являются незаменимым средством изучения коллоидных систем: определения размеров, формы, ассоциации и полидисперсности частиц, а также важнейшим средством для препаративного разделения и выделения фракций с различными свойствами, в том числе вирусов, белков, нуклеиновых кислот.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы особенности молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем?
2. Какова связь между коэффициентом диффузии и средним смещением частиц в броуновском движении? В чем особенности поведения коллоидных систем по отношению к истинным растворам?
3. Как можно определить размеры частиц и концентрацию их в лиозолях по осмотическому давлению?
4. Назовите основные методы определения размеров коллоидных частиц, основанные на их молекулярно-кинетических свойствах.
5. Что называется седиментационно-диффузионным равновесием?
6. Каковы условия соблюдения закона Стокса при седиментации?
7. Укажите область применения седиментационного анализа в гравитационном поле и в центробежном поле.
8. Какими методами можно изучать полидисперсность коллоидных систем? Каким образом строят кривые распределения? В чем их значение?

ГЛАВА 24. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§24.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем

Особые оптические свойства дисперсных систем обусловлены дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства таких систем оказывают существенное влияние структура, размер и форма частиц, что позволяет использовать исследование их свойств для изучения частиц в широком интервале дисперсности - от невидимых в оптический микроскоп до грубодисперсных.

Прохождение света через дисперсную систему сопровождается преломлением, поглощением, отражением и рассеянием. Преобладание какого-то из этих явлений зависит от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц. Например, отражение света возможно, если размеры частиц превышают длину волны. В грубодисперсных системах ($a > 10^{-5}$ м) размер частиц превышает длину волны *видимой* части спектра (400-700 нм), что способствует отражению света от их поверхности. В коллоидно-дисперсных системах - с частицами соизмеримыми или значительно меньшими, чем длина волны видимого света - преобладает другое явление - *светорассеяние*.

§24.2. Рассеяние света

Рассеяние света свойственно любой среде, но наиболее интенсивное светорассеяние происходит, если свет проходит через дисперсную систему, состоящую из частиц с размерами меньше длины волны падающего света и удаленными друг от друга на расстояния, также значительно превосходящие длину волны. В этом случае происходит дифракция, т.е. световой луч, встречая на своем пути частицу, как бы огибает ее и несколько изменяет свое направление. Явление светорассеяния присуще

многим дисперсным системам, но особенно коллоидно-дисперсным, или ультрамикрогетерогенным, с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м.

В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* - матового свечения, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при *боковом освещении* бесцветного золь на темном фоне. При этом, если тот же золь рассматривать в прямом проходящем свете, он может иметь красновато-желтую окраску. Опалесценция является следствием рассеяния

света вследствие его дифракции в микронеоднородной дисперсной системе. Опалесценцию следует отличать от явления *флуоресценции* - свечения некоторых истинных молекулярных растворов некоторых красителей в проходящем свете. Причиной флуоресценции является внутримолекулярное возбуждение, причем окраска прошедшего через раствор света получается другой, отличной от окраски падающего возбуждающего света.

Светорассеяние коллоидных растворов является их характерным свойством, позволяющим отличать их от молекулярных и ионных растворов, поскольку с опалесценцией связано явление, специфичное для коллоидных систем - *конус Тиндаля* (или эффект Тиндаля). Яркий свет от сильного источника (наилучшим вариантом можно считать лазерный луч) направляется на сосуд с раствором. При наблюдении сбоку в случае коллоидного раствора наблюдается равномерное свечение освещенного участка, иногда с небольшим расширением на выходе (конус Тиндаля). При наличии отдельных блесков в пучке можно судить о присутствии грубодисперсных частиц, для которых характерно отражение света. Аналогичная картина наблюдается в темной комнате, где световая полоса проходит через воздушную среду, содержащую частица дыма (рассеяние света) или пыли (отражение). При этом чистая жидкость или молекулярные растворы (как бесцветные, так и окрашенные) не дают подобного эффекта - представляются оптически пустыми

(рис. 24.1).

Теория светорассеяния была разработана Д. Рэлеем (1871) для сферических, не поглощающих свет (так называемых «белых золь»), непроводящих частиц. В соответствии с принципом Гюйгенса, каждую точку среды, до которой дошел волновой фронт, можно рассматривать как новый источник электромагнитных колебаний. Возникающие диполи являются источниками излучения света, и если среда однородна, то свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении, т.е. не рассеива-

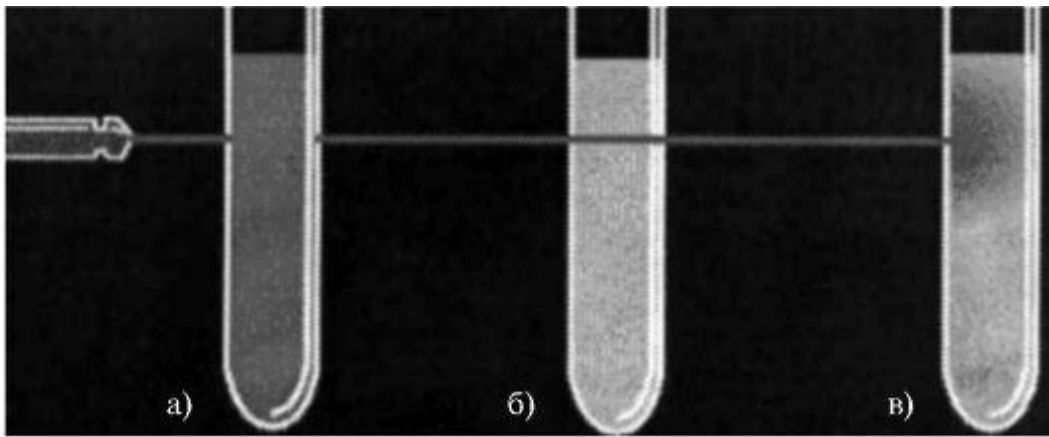


Рис.

24.1. Иллюстрация конуса Тиндаля: а) истинный раствор; б) золь; в) суспензия

ется. Если же в среде имеются области с иными показателями преломления (частицы или системы с флуктуациями плотности - ассоциаты молекул или макромолекулы), то каждая точка неоднородности станет самостоятельным центром колебаний и возникнет нескомпенсированное излучение в форме рассеянного света. Интенсивность рассеянного света (I_p) зависит от показателя преломления дисперсной фазы n_1 и дисперсионной среды n_0 , длины волны падающего света λ , поляризуемости частицы, зависящей от размера частиц (через объем частицы V), а также от частичной концентрации и интенсивности падающего света I_0 . Уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \left[\frac{(n_1^2 - n_0^2)}{(n_1^2 + 2n_0^2)} \right]^2 \frac{vV^2}{\lambda^4} = I_0 K \frac{vV^2}{\lambda^4} \quad (24.1)$$

Уравнение

Рэлея лежит в основе оптических методов исследования коллоидных систем по светорассеянию. При анализе данного уравнения можно показать, что:

1. Чем меньше разница показателей преломления частиц дисперсной фазы и среды, тем меньше светорассеяние. Поэтому в некоторых дисперсных системах, несмотря на наличие частиц достаточно малых размеров, конус Тиндаля наблюдать очень сложно. В частности, большинство растворов ВМС, у которых разность показателей преломления мала, очень слабо опалесцируют.

2. Светорассеяние обратно пропорционально λ^4 . Таким образом, в видимой части спектра наиболее сильно рассеиваются короткие вол-

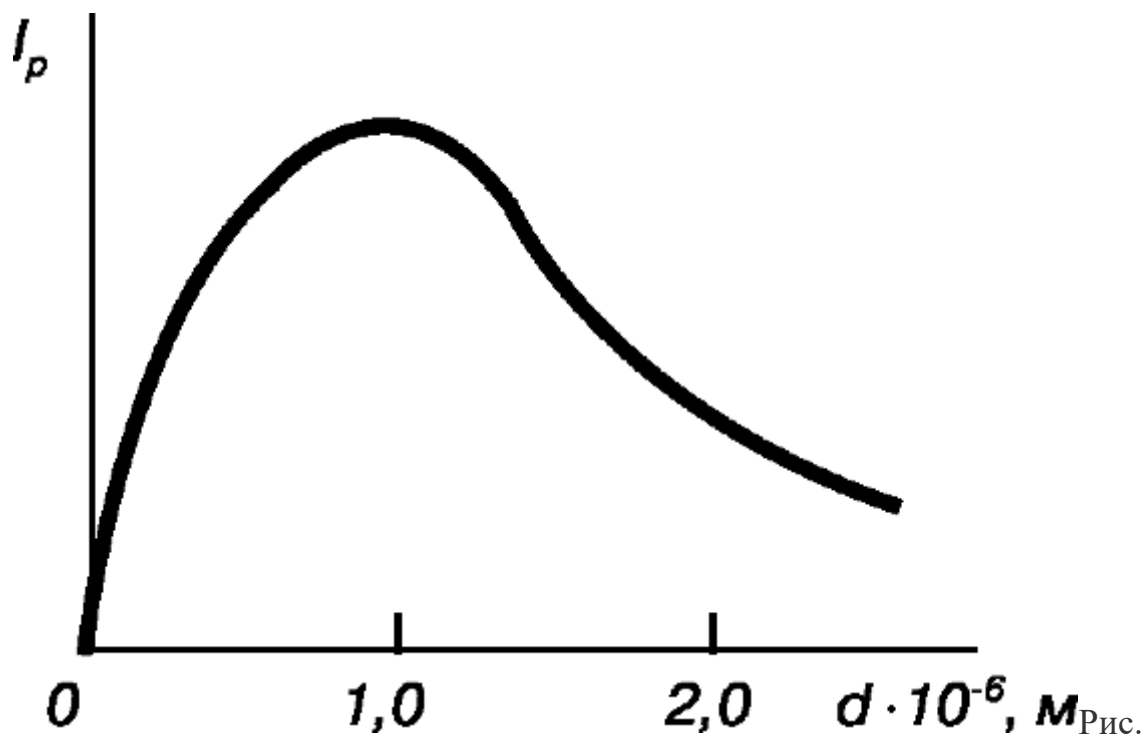
ны - синие и фиолетовые, наименее - желто-красные. Этим объясняются голубоватая окраска многих бесцветных золь и минералов при наблюдении сбоку и оранжево-красная - в прямом проходящем свете. С этим явлением связан голубой цвет табачного дыма, неба (из-за наличия флуктуации газовой плотности в атмосфере), красные цвета восходов и закатов, красный

запрещающий сигнал светофора (меньше рассеивается в тумане) и т.д. 3.

Анализ уравнения Рэля показывает также, что его применение ограничивается условием $2\pi r/\lambda < 0,3$, поэтому в видимой части спектра максимальное светорассеяние происходит в системах с размером частиц $r < (2/4) 10^{-8}$ м, что соответствует коллоидной дисперсности (рис. 24.2). С ростом размеров частиц интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной A в степени меньше, чем четвертая. Помимо этого, при размерах частиц более $0,1\lambda$ световой волны возрастает роль процессов отражения света. В растворах исчезает опалесценция и появляется мутность (например, в суспензиях, грубых взвесьях). С другой стороны, из уравнения Рэля видно, что с уменьшением размеров частиц интенсивность светорассеяния ослабевает пропорционально величине V^2 . Ту область размеров частиц, для которой интенсивность рассеянного света максимальна, называют рэлеевской областью. Для золей металлов ввиду сильного поглощения ими света уравнение (24.1) неприменимо.

4. Интенсивность рассеянного света пропорциональна количеству частиц или их концентрации при условии постоянства размера частиц, что широко используется при анализе исчезающе малых количеств веществ (например, растворов белков).

Уравнение Рэля позволяет определить по экспериментальным данным размеры частиц, т.е. их объем V и радиус r , если известна концентрация частиц v . Может быть решена также обратная задача - при известных r и V определяют концент-



24.2. Зависимость интенсивности рассеянного света от размера частиц суспензии сульфата бария: d - диаметр частиц дисперсной фазы

рацию v . Исследование светорассеяния применяют и для определения мицеллярной массы коллоидных ПАВ. Интенсивность рассеянного света измеряют методами *нефелометрии* и *турбидиметрии*. На использовании явления светорассеяния основан метод *ультрамикроскопии*.

§24.3. Поглощение света

Интенсивность I_n света, прошедшего через какую-то однородную среду - жидкость или раствор, всегда меньше интенсивности падающего света I_0 , что объясняется явлением поглощения (абсорбции) света. Каждая среда в зависимости от своих физических и химических свойств избирательно поглощает определенную часть спектра падающего света. Если лучи всего видимого спектра (400-760 нм) проходят через среду, без поглощения, то она кажется бесцветной, при полном поглощении - черной. Поглощая определенную часть спектра, система окрашивается в цвет, дополнительный поглощенному (дополнительные цвета при смешении дают глазу ощущение белого цвета). Аналогичная ситуация характерна и для коллоидных систем. Например, золи, поглощающие синюю часть видимого спектра, оказываются желтыми (сульфид мышьяка), поглощающие красную часть спектра - окрашены в синие и зеленые цвета (золь берлинской лазури). Поскольку *высокодисперсные золи* поглощают часть проходящего света, то для них, как и для молекулярных растворов,

справедлив закон Бугера-Ламберта-Бера для монохроматического света. Однако в дисперсных системах возможны отклонения от этого закона, так как интенсивность проходящего света уменьшается не только в результате его поглощения, но и за счет рассеяния света частицами дисперсной фазы. Вследствие этого для коллоидов в уравнение Бугера-Ламберта-Бера кроме коэффициента светопоглощения ϵ_λ вводят коэффициент светорассеяния A :

$$I_n = I_0 \cdot 10^{-(\epsilon_\lambda + A)cl} \quad (24.2)$$

где c - концентрация поглощающих элементов; l - длина пути света в растворе.

Светопоглощение в коллоидных растворах осложняется дополнительно зависимостью поглощения от дисперсности, поскольку на величину A влияет размер частиц. Белые золи не поглощают света. Для них коэффициент поглощения $\epsilon_\lambda = 0$ и уменьшение интенсивности света, проходящего через такой золь, обусловлено только светорассеянием.

Явление опалесценции окрашенных коллоидных растворов называется *дихроизмом*. В этом случае при замене прямого освещения боковым наблюдается наложение на собственную окраску золя окраски, вызванной опалесценцией: так, синий золь золота приобретает при освещении сбоку желто-красный оттенок.

Золи металлов обладают избирательностью поглощения и поэтому окрашены, кроме того, для них характерна селективность поглощения, зависящая от дисперсности: чем меньше размер частиц золя, тем сильнее поглощаются более короткие волны. Поэтому золи одного и того же вещества, например золота, имеют разную окраску при различной дисперсности: высокодисперсный золь золота ($r = 20$ нм) поглощает синюю часть спектра и пропускает красную, поэтому окрашен в красный цвет; с увеличением размеров частиц ($r = 50$ нм) золи золота начинают поглощать красную часть спектра и приобретают синюю окраску в проходящем свете. Окраска многих минералов, цветных стекол, драгоценных камней и самоцветов, содержащих включения из высокодисперсных металлов, также связана с явлениями избирательного поглощения и рассеяния света. Так, рубин представляет собой твердый коллоидный раствор оксидов Cr и Au в Al_2O_3 , аметист и сапфир - твердые коллоидные растворы оксидов Mn, Fe и других металлов в SiO_2 .

Уменьшение интенсивности света в результате его поглощения растворами принято оценивать величиной оптической плотности $D = \lg I_0/I_n$, которую

измеряют обычно с помощью фотоэлектроколориметров или спектрофотометров.

Поглощение растворов зависит от длины волны падающего света, и его представляют в виде спектра поглощения, являющегося специфичной качественной характеристикой раствора.

§24.4. Оптическая анизотропия

Для коллоидных систем часто наблюдается зависимость оптических свойств от направления - *оптическая анизотропия*. Оптическая анизотропия может быть обусловлена либо внутренним строением частиц, либо их несферической формой, либо искусственно вызванной ориентацией частиц. Явление оптической анизотропии особенно характерно для коллоидных растворов с палочкообразными, пластинчатыми и цепочечными частицами. В обычных условиях такие частицы располагаются совершенно хаотично в жидкой или газообразной среде и система

в целом оказывается оптически изотропна (свойства во всех направлениях одинаковы). При наложении внешнего поля, например при течении коллоидного раствора вдоль твердой поверхности, частицы палочкообразной формы ориентируются своими продольными осями, а пластинчатые частицы - плоскостями вдоль потока. Вследствие такой упорядоченной ориентации частиц система становится оптически неравноценной в различных направлениях. Например, наибольшее рассеяние поляризованного света достигается при определенном направлении поляризованного падающего луча. С этим связано явление мерцания частиц несферической формы при их ориентации во вращающемся потоке (например, при перемешивании золя PbI_2 стеклянной палочкой).

Изучение оптической анизотропии позволяет установить форму и размеры коллоидных частиц и макромолекул ВМС.

§24.5. Оптические методы анализа дисперсности

Оптические методы являются наиболее распространенными методами изучения состава и структуры дисперсных систем. С их помощью можно определить дисперсность системы, форму и строение частиц дисперсной фазы, пористость, толщину и состав адсорбционных слоев и пленок и т.д.

Дисперсионный анализ методом световой микроскопии. Под дисперсионным анализом понимают анализ дисперсности системы, включающий определение

размера и формы частиц дисперсной фазы, их концентрации, удельной поверхности. Наиболее грубодисперсные системы с размером частиц от 5 мм можно исследовать визуально, измеряя размеры с помощью различных приспособлений типа кронциркуля. Для характеристики систем с дисперсностью 0,5-5,0 мм применяют *ситовой анализ* (в случае порошков), используют лупы и т.д. Системы с дисперсностью от 0,5 мм и менее попадают в пределы применения *световой микроскопии*. Нижний предел применения световой микроскопии определяется уравнением:

$$d = \frac{k\lambda}{n \cdot \sin \frac{\alpha}{2}} \quad (24.3)$$

где d -

разрешение микроскопа, λ - длина волны света, n - показатель преломления среды, в которой находится объектив, α -

угловая апертура¹, k - постоянная, определяемая условиями освещения.

При обычном освещении нижнему пределу светового микроскопа соответствует размер частиц порядка $0,5 \cdot 10^{-6}$ м (0,5 мкм). Освещение коротковолновыми ультрафиолетовыми лучами и увеличение показателя преломления среды (например, введение кедрового масла) позволяет снизить этот предел до 10^{-7} м (100 нм).

Методы световой микроскопии различаются по способу освещения объекта исследования: в проходящем свете, в отраженном свете (для непрозрачных объектов), при боковом освещении (ультрамикроскопия). Эти методы пригодны для дисперсионного анализа порошков, суспензий, эмульсий, пен, аэрозолей.

Размеры частиц определяют путем прямых измерений, методом сравнения, методом счета и т.п. Для *прямых измерений* применяют окуляр-микрометры, имеющие шкалу с микронным интервалом между штрихами. Окуляр-микрометр перед измерениями предварительно калибруют. Для прямых определений можно использовать и метод микрофотографирования.

Для осуществления дисперсионного анализа полуколичественным *методом сравнения* на предметное стекло помещают рядом образец с частицами известного размера и исследуемый препарат. Определяя отношение размеров контрольной и исследуемой частиц, находят дисперсность анализируемой суспензии.

В том случае, когда частицы очень малы и их размеры определить практически невозможно, применяют *метод счета*: подсчитывают число частиц n в пробе известной массы m и плотности вещества ρ . Предполагая сферическую (радиуса r) или кубическую (с ребром l) форму частиц, расчет ведут по формулам:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho n \quad \text{или} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n \rho}} \quad (24.4)$$

$$m = l^3 \rho n \quad \text{или} \quad l = \sqrt[3]{\frac{m}{n \rho}} \quad (24.5)$$

При анализе суспензий или порошков микроскопическим методом препараты должны отвечать следующим требованиям: 1) не содержать

Апертура - угол, образованный крайними лучами, падающими от объекта в объектив.

слишком большое число частиц, чтобы их контуры не накладывались; 2) однако число частиц должно быть достаточным для правильного суждения о дисперсности (проба должна быть представительной); 3) частицы должны находиться в одной оптической плоскости; 4) при приготовлении препарата не следует допускать седиментационного разделения системы - она должна быть тщательно перемешана.

Ультрамикроскопия. Принцип метода *ультрамикроскопии* состоит в том, что, используя обычный оптический микроскоп, изменяют способ освещения объекта. Вместо проходящего света применяют боковое освещение мощным пучком света, что позволяет наблюдать не сами частицы, а рассеянный ими свет. Сконструированный в 1903 г. Зидентопфом и Жигмонди ультрамикроскоп существенно расширил границы области, доступной прямому экспериментальному определению. Согласно оптической схеме лучи света не должны (рис. 24.3) попадать в окуляр и глаз наблюдателя. При таких условиях частицы дисперсной фазы кажутся светящимися точками на темном фоне, которые видны, даже если диаметр частиц много меньше разрешающей силы микроскопа. Дело

в том, что каждый отблеск является сечением световых волн, рассеянных одной частицей, которое значительно больше, чем сама частица. Непосредственная регистрация отблесков частиц не позволяет судить об их размере и форме, однако возможны оценки косвенным путем.

Так, форму частиц определяют по характеру их свечения. Если рассеянный частицами свет испускается ровно, без мигания, это говорит о сферической форме частицы. Если же свечение имеет характер мерцания, то, исчезая, то появляясь, следует предположить палочкообразную (золь V_2O_3) или пластинчатую (золь $Fe(OH)_3$) форму.

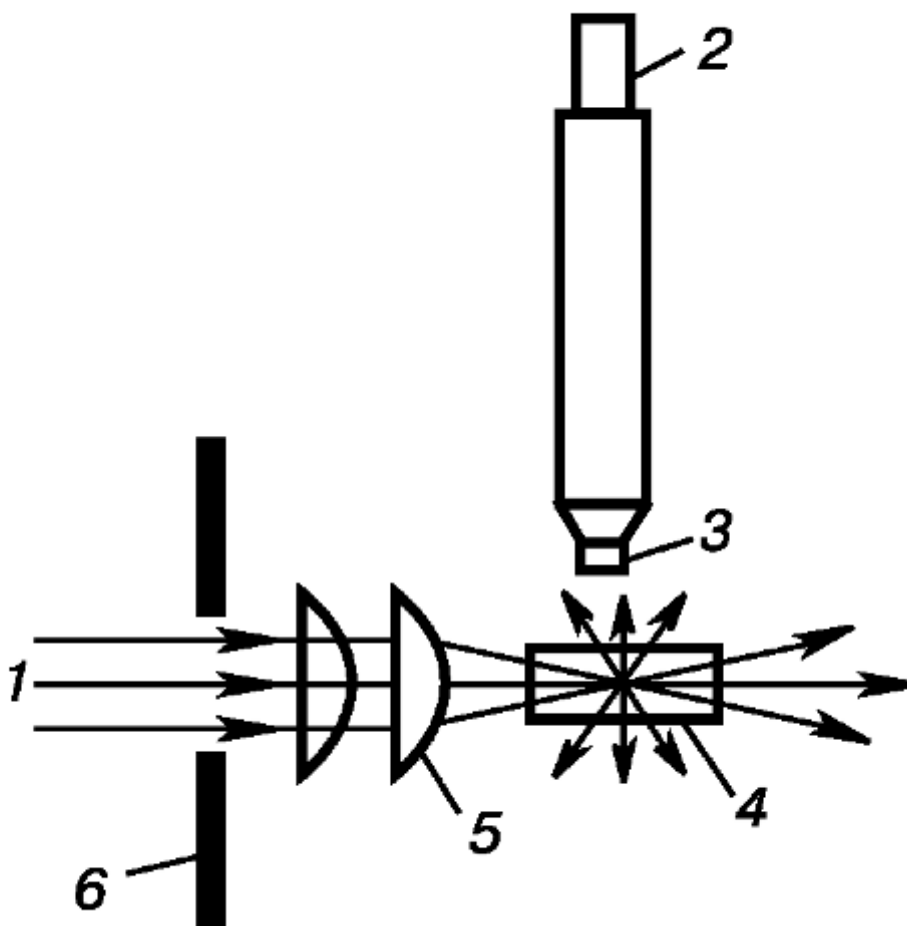


Рис.

24.3.Схема освещения объекта в ультрамикроскопе: 1 - лучи от источника света; 2 - окуляр; 3 - объектив; 4 - кювета с золею; 5 - линза; 6 - щелевая диафрагма

Такая частица под влиянием броуновского движения непрерывно меняет свое положение, и так как при различном положении осей интенсивность рассеяния изменяется, то свечение периодически вспыхивает и исчезает.

Техника ультрамикроскопирования позволяет определить также число частиц и их размер, если их диаметр не менее $(2-3) \cdot 10^{-9}$ м (2-3 нм), что соответствует практически всей коллоидной области дисперсности. Причем, согласно уравнению Рэлея (24.1), интенсивность свечения частиц при ультрамикроскопии возрастает с увеличением интенсивности падающего света и уменьшением длины его волны, а также в значительной мере зависит от

соотношения оптических плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Метод ультрамикроскопии применим к любым дисперсным системам независимо от агрегатного состояния фаз, но наиболее широкое применение он получил при исследовании аэрозолей и гидрозолой. На рис. 24.3 приведена схема наиболее простого щелевого ультрамикроскопа.

С помощью ультрамикроскопа можно найти число частиц в пробе и вычислить их размер, условно приняв для частиц сферическую или кубическую форму. Для проведения расчетов необходимо, выделив определенный оптический объем V_0 (с помощью диафрагмы), подсчитать в нем число частиц n . Тогда, зная массовую c и частичную v концентрацию частиц, а также плотность дисперсной фазы ρ , расчет объема одной частицы V и размеры r и l проводят по формулам:

$$V = \frac{c}{v\rho} = \frac{cV_0}{vn\rho} \quad (24.6)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad \text{или} \quad l = \sqrt[3]{V} \quad (24.7)$$

Определение изменения частичной концентрации во времени с помощью ультрамикроскопа является чрезвычайно эффективным методом для изучения *агрегативной устойчивости*.

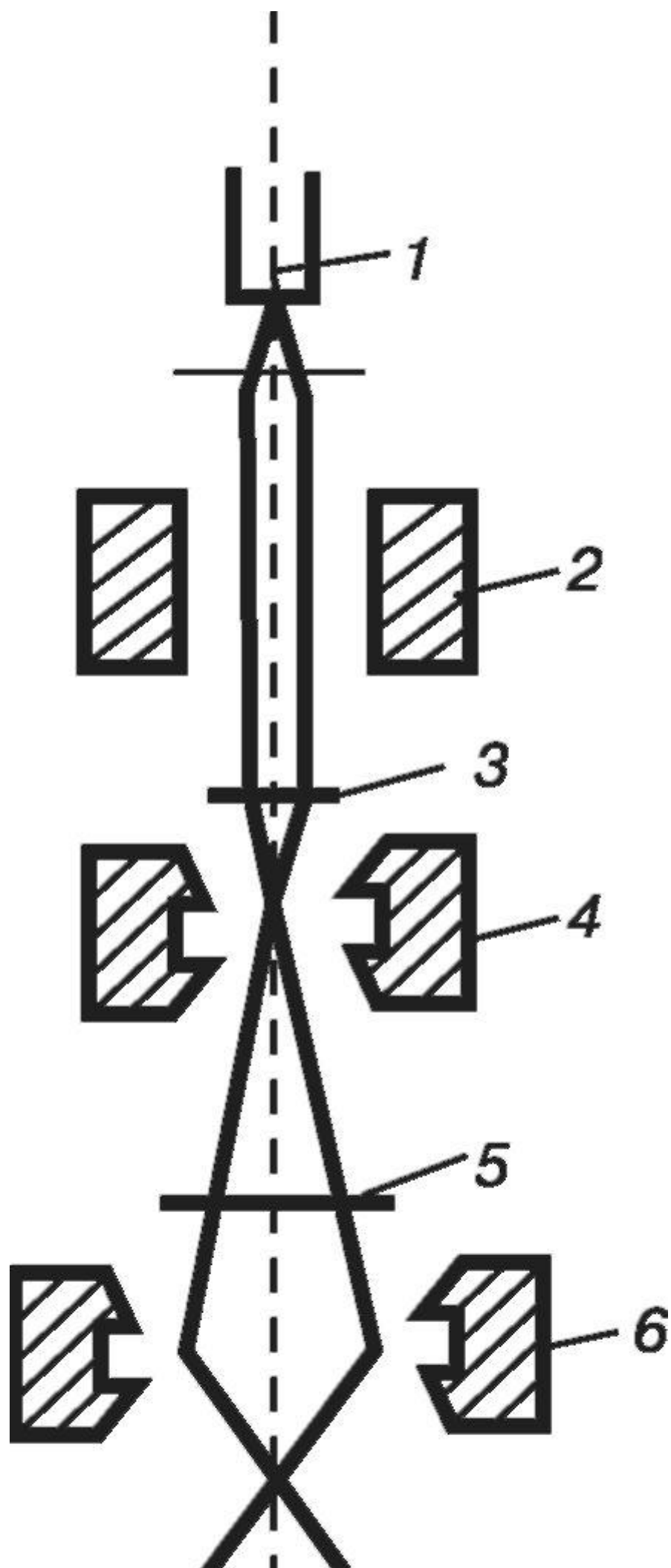
Электронная микроскопия. Электронный микроскоп (рис. 24.4) позволяет наблюдать отдельные коллоидные частицы, крупные макромолекулы и их структуру.

Способность микроскопа давать раздельное изображение частичек оценивается разрешающей способностью, под которой понимают наи-

меньшее расстояние между точками, при котором эти точки наблюдаются в микроскопе раздельно. Разрешающая способность электронных микроскопов очень велика и составляет теоретически 0,143 нм, практически можно достигнуть 0,2 нм. Для сравнения - разрешающая способность светового микроскопа 225 нм.

Наиболее распространены просвечивающие электронные микроскопы. В них исследуемый объект просвечивают пучком электронов, создающим соответствующее изображение на экране или фотопластинке. Просвечивающие микроскопы обладают наибольшим разрешением, и с их помощью можно исследовать самые разнообразные объекты.

Методы исследования с помощью просвечивающего электронного микроскопа разделяют на *прямые* и *косвенные*. При *прямых* методах в микроскопе исследуют непосредственно объект в виде очень тонкой пленки (среза) или мельчайших частиц (определение формы и размера частиц высокодисперсных систем, изучение структуры биологических объектов, полимеров, металлов и т.п.). При *косвенных* методах в микроскопе рассматривают не сам объект, а отпечаток этого объекта. Отпечаток иначе называют слепком или репликой. Метод реплик применяют для исследования рельефа различных поверхностей, а также таких объектов, как кристаллы



лучей в электронном микроскопе:

1 - электронная пушка;

2 - конденсорные линзы; 3 - объект изучения; 4 - линзы объектива;

5 - промежуточное изображение;

6 - линзы окуляра; 7 - конечное изображение; 8 - фотопластинка

льда или гели, которые невозможно исследовать непосредственно в микроскопе. Существенным недостатком электронной микроскопии является невозможность наблюдения образца в динамических условиях, т.е. в движении, так как препарат должен быть высушен или заменен репликой.

Нефелометрия. *Нефелометрией* называют оптический метод анализа, который заключается в измерении интенсивности света, *рассеяннодисперсной* системой. Приборы, применяемые для светорассеяний, *-нефелометры* - позволяют наблюдать за интенсивностью рассеянного света - на темном фоне при боковом освещении. Теоретической основой нефелометрии является уравнение Рэлея (24.1), поэтому нефелометрию применяют для анализа непроводящих, непоглощающих свет частиц при достаточно малых концентрациях дисперсной фазы в области рэлеевского рассеивания. Уравнению (24.1) придают форму:

$$I_P = I_0 k \nu V^2 = I_0 k c V \quad (24.8)$$

где k -

константа, включающая все параметры, принимаемые постоянными при измерениях; $c = \nu V$ - объемная концентрация дисперсной фазы. Согласно формуле (24.8), для двух золь с частицами одинаковой формы и размера отношение интенсивностей рассеянного света равно отношению концентраций частиц дисперсной фазы. При одинаковых концентрациях золь отношение интенсивностей рассеянного света равно отношению объемов частиц или кубов их диаметров:

$$\text{при } V = \text{const} \quad \frac{I_{P_1}}{I_{P_2}} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad (24.9)$$

$$\text{при } c = \text{const} \quad \frac{I_{P_1}}{I_{P_2}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} \quad (24.10)$$

Зная

параметры одного из золь (стандарт), определяют размер частиц или концентрацию исследуемого золь. Для этих же целей могут быть использованы градуировочные кривые.

Метод нефелометрии, кроме всего прочего, широко используют для определения молекулярной массы ВМС. Для этой цели уравнение (24.8) представляют в форме:

$$I_p = I_0 k c \frac{m}{\rho} = I_0 k \frac{Mc}{N_A \rho} \quad (24.11)$$

где M и ρ - соответственно молекулярная масса и плотность полимера; N_A - постоянная Авогадро.

Если размеры макромолекул соизмеримы с длиной волны света, то измерения интенсивности света, рассеянного под разными углами, позволяют установить строение и конформацию макромолекул ВМС.

Турбидиметрия. Турбидиметрия основана на измерении интенсивности *проходящего* через систему света. В этом случае рассеянный свет можно считать фиктивно поглощенным, поэтому считают, что закономерности рассеяния света подчиняются закону Бугера-Ламбер- та-Бера. Отношение интенсивности рассеянного и падающего света при одинаковой длине образца приближенно выражает мутность золя $m = I_p/I_0$. Тогда интенсивность прошедшего света выражается в форме:

$$I_n = I_0 e^{-\tau l} \quad \text{или} \quad \ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3D = \tau l \quad (24.12)$$

где D - оптическая плотность; l - толщина слоя системы. Анализируя связь мутности, а следовательно, и оптической плотности с величинами, входящими в уравнение Рэлея (24.1), можно найти радиус частиц:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\tau\lambda^4}{4\pi c K}} \quad (24.13)$$

Преимущество турбидиметрического метода состоит в простоте подготовки и проведения измерений, поскольку определение оптической плотности проводят на стандартных фотокolorиметрах. Ограничения использования турбидиметрического метода обусловлены не только условиями применения уравнения Рэлея, но и малой величиной светорассеяния. Поэтому определение дисперсности методом турбидиметрии проводят, главным образом, для золь, отличающихся сравнительно высокой мутностью.

Вопросы для самопроверки

1. Какие оптические свойства характерны для коллоидных систем?

2. Чем отличаются явления рассеяния света в коллоидных и (истинных) молекулярных растворах?
3. Какие оптические методы применяют для измерений размеров и формы коллоидных частиц?
4. На каком принципе основано применение ультрамикроскопа? Для каких исследований его используют?
5. В чем состоит принцип электронной микроскопии и какова область ее применения?
6. В чем различие между нефелометрией и турбидиметрией?

ГЛАВА 25. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЗАРЯД КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§25.1. Теории строения двойного электрического слоя. Потенциалы ДЭС

В §20.6 были рассмотрены пути образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела коллоидных частиц и дисперсионной среды. ДЭС возникает на границе твердое тело - жидкость либо в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака на твердой поверхности, либо в процессе их диссоциации с поверхности. Независимо от механизма образования ДЭС непременным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое *потенциалобразующих* (ПОИ) ионов. Потенциалобразующие ионы создают *внутреннюю* обкладку ДЭС. Электростатические силы притяжения такого слоя способствуют возникновению второго, компенсирующего, слоя из ионов противоположного знака - *противоионов* (ПИ). Второй слой расположен со стороны жидкой фазы и носит название *внешней* обкладки. ДЭС следует рассматривать как единую систему, в целом *нейтральную*, так как сумма зарядов противоионов равна заряду твердой поверхности¹.

Образование двойного слоя ионов приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз. Ионы внутренней обкладки, фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней так называемый поверхностный или ϕ -потенциал (*фи-потенциал*).

¹ Согласно современным представлениям, в образовании ДЭС могут участвовать не только ионы, но и дипольные молекулы, а ДЭС может возникнуть на частицах, находящихся в полярной среде, в процессе ориентации диполей.

Знак φ -потенциала совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов. Величина φ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности. Если двойной слой образуется в результате адсорбции ионов или диссоциации твердого вещества, то электрический потенциал поверхности определяется исключительно концентрацией или активностью этих ионов в растворе, потому что твердая фаза действует как обратимый электрод относительно этих ионов. В этом случае φ -потенциал можно выразить уравнением Нернста:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_0}{a_p} \quad (25.1)$$

где φ -

электрический потенциал поверхности, R - универсальная газовая постоянная, T - абсолютная температура, z - формальный заряд потенциалобразующих ионов, F - постоянная Фарадея, a_0 и a_p - активности ионов на поверхности и в растворе соответственно.

φ -потенциал численно равен работе переноса единичного положительного пробного заряда из бесконечно удаленной точки объема раствора на поверхность твердой фазы, т.е. это потенциал твердой поверхности. Прямых методов его измерения не имеется, поэтому пользуются косвенными методами, требующими задания определенных модельных параметров. На рис. 25.1 представлены модели ДЭС в случае плоской поверхности, у сферических частиц ионы копируют форму поверхности. Первый вариант ДЭС - модель плоского конденсатора, разработанная Гельмгольцем в 1879 г. Согласно этой модели (рис. 25.1 а) внешняя обкладка находится в жидкости параллельно твердой поверхности на расстоянии молекулярного порядка. Взаимодействие между ионами осуществляется только за счет электростатических сил, а падение потенциала между слоями происходит линейно.

Дальнейшее развитие теория ДЭС получила в работах Гуи (1910) и Чепмена (1913). Согласно классической модели Гуи-Чепмена ионы внешней обкладки обладают определенной подвижностью за счет теплового движения, и таким образом электростатическое притяжение противоположных ионов уравновешивается диффузией, размывающей поверхностные избытки. В результате устанавливается некоторое равновесное распределение противоположных ионов в некотором слое жидкости вблизи твердой поверхности. Слой раствора с измененной (для противоположных ионов - повышенной) концентрацией ионов называется *диффузным*. Толщина

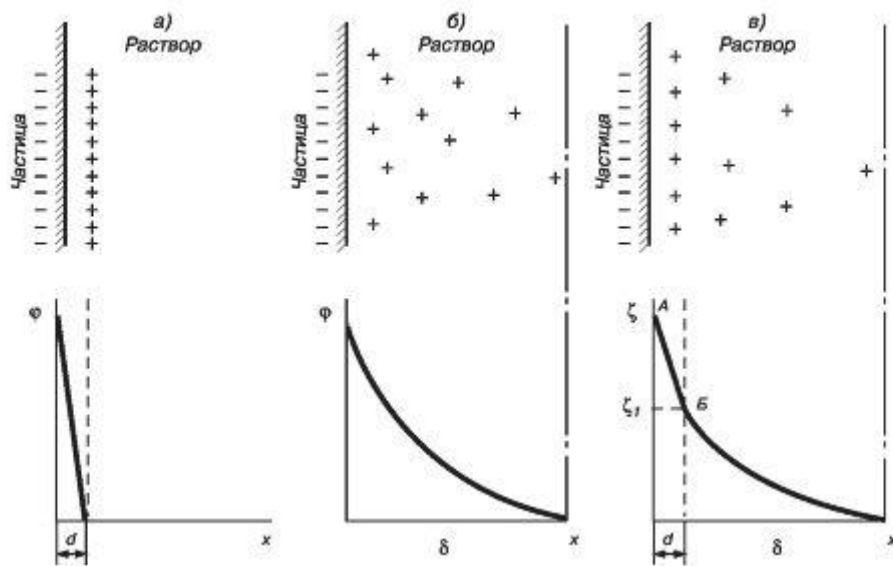


Рис.

25.1.Строение двойного электрического слоя: а) - по Гельмгольцу;

б) - по Гуи-Чепмену; в) - по Штерну; x - расстояние от твердой поверхности диффузного слоя $(\delta)^2$ в зависимости от условий составляет от нм до сотен мкм (рис. 25.1 б), а потенциал экспоненциально снижается по мере удаления от поверхности. Согласно данной теории, ионы рассматривались как точечные заряды, не имеющие собственных размеров и поэтому способные подходить к поверхности неограниченно близко. Теория не учитывает специфическую адсорбцию противоионов, не объясняет явление перезарядки и т. д.

Наиболее общей моделью сегодня является теория Штерна. Она базируется на более поздних предположениях теории Гуи о том, что противоионы, обладая соответствующими размерами, не могут подойти к поверхности ближе, чем на расстояние d , определяемое размерами ионов внутренней и внешней обкладок. Толщина такого слоя близка к сумме радиусов гидратированных ионов и имеет порядок десятых долей нм. Штерн ввел понятие *адсорбционного потенциала иона*, выражающего дополнительно к кулоновской, энергию адсорбции иона. Таким образом,

Точнее, δ - это такое расстояние, на котором потенциал уменьшается в e раз.

внешняя обкладка складывается из *плотного (адсорбционного) слоя* противоионов, расположенных на расстоянии d и удерживаемых у поверхности не только электростатическими, но и дополнительными адсорбционными силами, и противоионов *диффузного* слоя. В результате, часть противоионов находится на молекулярном расстоянии от поверхности, образуя слой, подобный слою Гельмгольца (часть кривой AB на рис. 25.1 в). Другая часть противоионов имеет

размытое расположение и образует диффузный слой. Соответственно падение потенциала в адсорбционном слое происходит линейно, в диффузном - экспоненциально.

Штерн ввел в теорию ДЭС представление о конечных размерах ионов и учел их специфическую адсорбцию. Однако имеется ряд вопросов, не объясняемых и теорией Штерна. Учение о ДЭС продолжает развиваться, так как оно имеет большое значение для понимания и усовершенствования таких практически важных процессов, как коагуляция коллоидов, флотация, ионный обмен и др. Согласно современному состоянию теории строения ДЭС, двойной электрический слой фактически состоит из трех слоев: адсорбционного слоя потенциалобразующих ионов на твердой поверхности, и расположенных со стороны жидкости адсорбционного и диффузного слоев противоионов. Причем противоины адсорбционного слоя достаточно прочно связаны с твердой поверхностью и при движении частиц дисперсной фазы увлекаются частицами и перемещаются вместе с ними. В результате возникает второй потенциал, характеризующий ДЭС. Он называется *электрокинетическим*³ или *ζ-потенциалом* (дзета-потенциалом) и представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, и окружающей жидкостью. ζ-потенциал является потенциалом поверхности скольжения. В двойном электрическом слое точное расстояние от твердой поверхности до поверхности скольжения неизвестно, поэтому полагают, что поверхность скольжения проходит по границе между слоями противоионов: адсорбционным и диффузным. Следовательно, ζ-потенциал близок, хотя и не идентичен по величине, потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоев.

Электрокинетический потенциал численно равен работе, необходимой для переноса единичного положительного заряда из бесконечно

³ Величина ζ-потенциала определяет интенсивность электрокинетических явлений и рассчитывается по результатам их исследования.

удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения. Он является частью φ-потенциала и всегда *меньше*, чем φ-потенциал (рис. 25.1 в). Его знак совпадает со знаком φ-потенциала. Величина ζ-потенциала непосредственно связана с числом противоионов в диффузном слое и изменяется пропорционально этому числу. Поскольку электрокинетический потенциал относится к коллоидной частице и обуславливает ее подвижность в электрическом поле, величина этого потенциала может быть измерена

экспериментально по скорости движения частиц. Направление же перемещения частиц к катоду или аноду указывает на знак ζ -потенциала.

Благодаря наличию ζ -потенциала на границах скольжения всех частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания противостоят процессам агрегации. Таким образом, ζ -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных золей. Величина, а иногда и знаки φ - и ζ -потенциалов могут изменяться под влиянием внешних воздействий (электролитов, разведения, повышения температуры). Особенно чувствителен к этим факторам ζ -потенциал.

Зависимость ζ -потенциала золя от температуры и разведения V имеет вид, представленный на рис. 25.2. На участке I кривой в области умеренного повышения температуры ζ -потенциал растет. Это можно объяснить тем, что с повышением температуры увеличивается кинетическая

энергия противоионов. Преодолевая электростатические и вандер-ваальсовы силы притяжения, часть противоионов переходит из адсорбционного в диффузный слой, что приводит к увеличению его толщины.

Толщина диффузного слоя может быть рассчитана по аналогии с ионной атмосферой по теории Дебая-Гюккеля для растворов бинарных сильных электролитов:

$$\delta = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\epsilon RT}{8\pi c}} \quad (25.2)$$

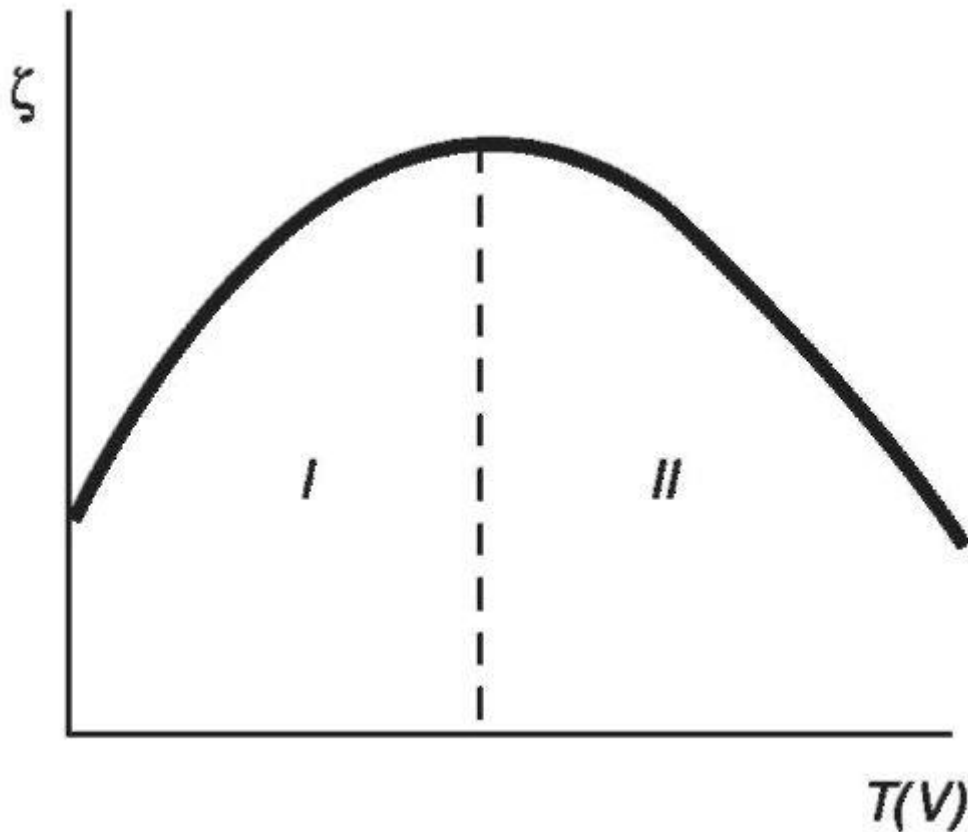


Рис.

25.2. Влияние температуры и разведения на ζ-потенциал

где z - заряд ионов, F - число Фарадея, T - абсолютная температура, R - газовая постоянная, ϵ - диэлектрическая проницаемость раствора, c - концентрация электролита.

Например, для 1-1-зарядного электролита и $T = 300$ К при $c = 10^{-3}$ моль/л $8 \cdot 10^{-8}$ м, при $c = 10^{-5}$ моль/л $8 \cdot 10^{-7}$ м. С ростом δ возрастает и ζ-потенциал; устойчивость золя повышается. Второй участок кривой (область II) характеризуется понижением ζ-потенциала, объяснить которое можно проникновением процессов десорбции в глубинные области двойного электрического слоя. Начинается отрыв ионов от внутренней обкладки ДЭС, т.е. потенциалобразующих ионов, что и приводит к понижению р-потенциала и, как следствие, к уменьшению ζ-потенциала.

График зависимости ζ -потенциала от разведения имеет тот же вид. На участке I возрастание ζ -потенциала связано переходом части противоионов из адсорбционного слоя в диффузный вследствие понижения общей концентрации электролита во всем объеме раствора; участок II кривой, соответствующий чрезмерному разбавлению раствора, обусловлен дальнейшим развитием процесса десорбции, затрагивающего внутреннюю часть двойного слоя. Выход потенциалобразующих ионов в раствор приводит к уменьшению числа зарядов на поверхности частиц и понижению как ϕ -, так и ζ -потенциала.

§25.2. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя

Наиболее радикальным способом воздействия на потенциалы двойного слоя является введение в коллоидный раствор электролитов, концентрация которых определяет распределение ионов в ДЭС, особенно в его диффузной части.

По отношению к каждому золь электролиты можно подразделить на *индифферентные* и *неиндифферентные*. В индифферентных электролитах отсутствуют ионы, которые могли бы специфически адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц. Неиндифферентные электролиты содержат такие ионы.

Индифферентные электролиты. Введение в коллоидные растворы индифферентных солей сопровождается двумя явлениями: 1) ионным обменом между противоионами ДЭС и ионами добавленного электролита; 2) сжатием диффузной атмосферы вокруг поверхности частиц вследствие уменьшения разности концентраций между диффузным слоем и

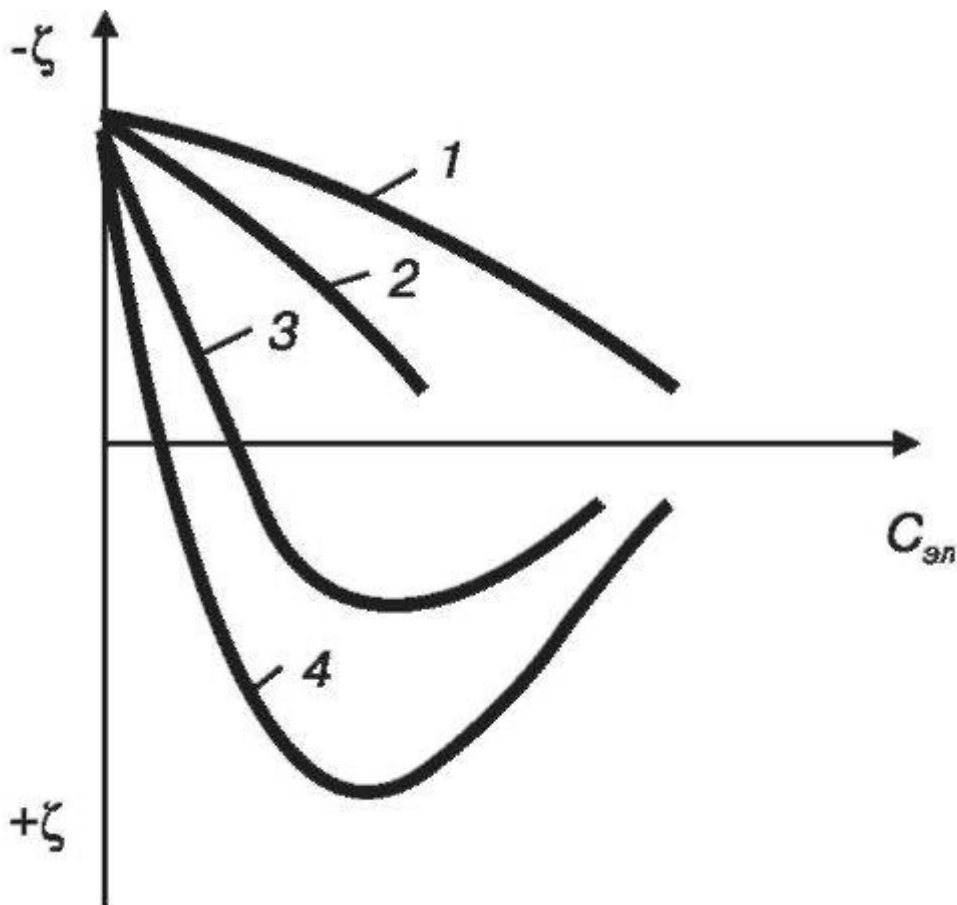


Рис.

25.3. Зависимость ζ -потенциала отрицательно заряженного золя от концентрации введенных электролит 1 - KNO_3 , 2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 4 - $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

раствором. В качестве примера рассмотрим процессы, происходящие при добавлении раствора NaNO_3 к золю AgI с отрицательно заряженными частицами. В таком золе противоионами могут служить, например, катионы K^+ . Между введенными ионами Na^+ и противоионами ДЭС - катионами K^+ - происходит ионный обмен. Взаимодействие ионов K^+ и Na^+ с ионами I^- , являющимися потенциалобразующими, примерно одинаково, поэтому их взаимный обмен подчиняется в основном закону действующих масс.

Диффузный слой содержит смесь тех и других ионов. Однако здесь проявляется и другая сторона действия электролита. Добавка электролита приводит к повышению ионной силы раствора. Согласно теории Дебая-Хюккеля, с повышением ионной силы раствора уменьшается толщина ионной атмосферы и происходит сжатие диффузной части ДЭС (уравнение 25.2). При этом некоторое число противоионов переходит из диффузного слоя в адсорбционный. Следствием такого распределения противоионов является снижение величины ζ -потенциала (рис. 25.3, кривая 1)⁴, в то время как величина и знак ϕ -потенциала поверхности частиц остаются практически постоянными. При очень высоком значении концентрации электролита весь скачок потенциала

приходится на адсорбционный слой противоионов, диффузный слой исчезает и ДЭС приобретает структуру слоя Гельмгольца (рис. 25.1 а), $\zeta =$

0. *Изоэлектрическая точка (ИЭТ)* практически определяется как такое значение концентрации, при котором $\zeta = 0$.

Влияние электролитов усиливается, если в их составе имеются многозарядные ионы (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Th^{4+}). Многозарядные катионы бо-

⁴ Зависимость ζ -потенциала от концентрации индифферентных электролитов, как правило, соответствует теоретической ($\zeta \sim -1/\text{пс}$) в широком интервале концентраций.

лее активно взаимодействуют с отрицательными зарядами (в данном случае с ионами Γ^-). Вследствие этого такие ионы вытесняют ионы K^+ из диффузного и адсорбционного слоев в раствор, становясь на их место. При этом падение ζ -потенциала происходит быстрее (согласно уравнению (25.2)), чем при действии однозарядных ионов (рис. 25.3, кривая 2)

Неиндифферентные электролиты. В растворах электролитов, содержащих потенциалобразующие и специфически адсорбирующиеся ионы, наблюдается более сложная зависимость ζ -потенциала от концентрации, связанная с адсорбцией ионов электролита на твердой поверхности и соответствующему изменению ψ -потенциала. Одновременное изменение потенциалов ДЭС может быть обусловлено процессами, происходящими как во *внутренней*, так и во *внешней* обкладке ДЭС.

Практически изменение только внешней обкладки проявляется при сверхэквивалентной адсорбции многозарядных ионов. При добавлении электролитов с ионами, имеющими заряд 3, 4 и более, может происходить не только снижение ζ -потенциала до нулевого значения, но и перемена знака заряда (рис. 25.3, кривые 3 и 4). Это явление называют *перезарядкой* золей. Многозарядные катионы перезаряжают отрицательные золи, а многозарядные анионы - положительные золи. Явление перезарядки могут вызвать и большие органические ионы типа алкалоидов и т.п.

Изменение знака ζ -потенциала под действием многозарядных ионов можно объяснить *сверхэквивалентной* адсорбцией этих ионов. Так, в рассмотренном выше примере с отрицательно заряженным золем трехзарядные ионы алюминия вначале притягиваются электростатически к отрицательно заряженной поверхности частиц золя и входят в наружную обкладку двойного слоя наравне с ионами калия. Затем в силу своей высокой адсорбируемости ионы Al^{3+}

проникают в адсорбционный слой, вытесняя оттуда ионы калия. При этом ионы алюминия входят в адсорбционный слой в *сверхэквивалентном* количестве. Способность многозарядных ионов к сверхэквивалентной адсорбции связана с их большим зарядом и сравнительно небольшими размерами. Это несоответствие приводит к тому, что при адсорбционном взаимодействии с заряженной поверхностью многозарядный катион по стерическим причинам не может занять площадь (очерченную пунктиром на рис. 25.4 а), на которой расположено эквивалентное число зарядов противоположного знака. Размеры многозарядного иона недостаточны для этого, и он занимает меньшую площадь, содержащую меньшее число зарядов.

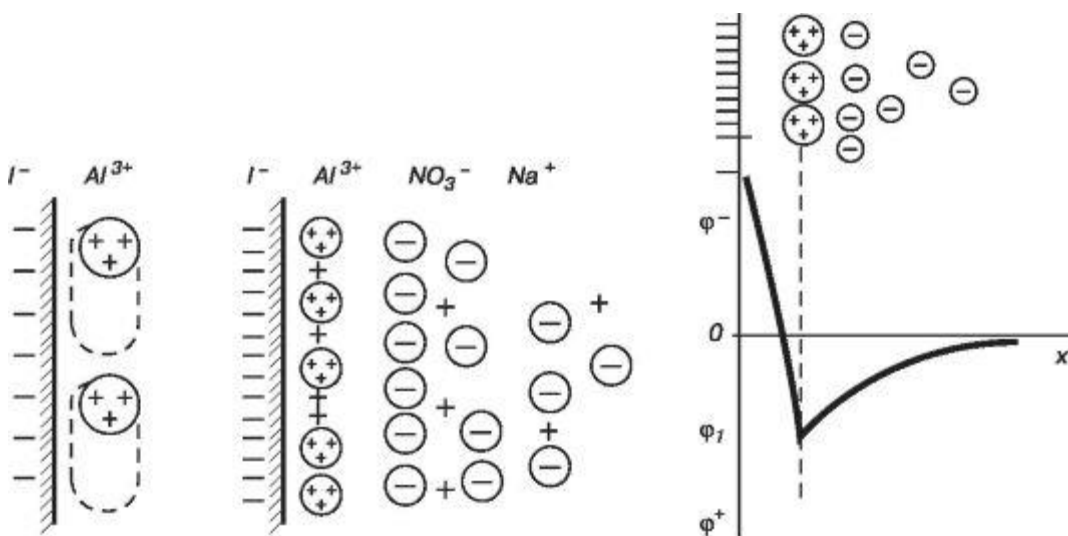


Рис. 25.4. Сверхэквивалентная адсорбция:

а - схема адсорбционного взаимодействия многозарядных катионов с отрицательно заряженной твердой поверхностью;

б - строение электрического слоя после перезарядки твердой поверхности; в - изменение р-потенциала в присутствии многозарядных ионов противоположного знака; x - расстояние от твердой поверхности

Таким образом, не все заряды многозарядного иона компенсируются.

Нескомпенсированные заряды поляризуют поверхность твердой фазы, придавая ей потенциал (рис. 25.4 в), противоположный по знаку исходному потенциалу (p_0). В результате перезарядки многозарядными ионами двойной электрический слой приобретает более сложную структуру (рис. 25.4 б). При этом роль потенциалобразующих выполняют адсорбированные многозарядные ионы. В соответствии с условием электронейтральности появляются новые слои (адсорбционный и диффузный) из противоионов, введенных вместе с

многозарядными ионами. При сверхэквивалентной адсорбции многозарядных ионов количество потенциалобразующих ионов на поверхности (ионы Γ^-) не изменялось, избыточный положительный заряд за счет сверхэквивалентной адсорбции ионов Al^{3+} создавал положительный r_1 -потенциал со стороны жидкой фазы.

Согласно другим представлениям, перезарядку отрицательно заряженных частиц объясняют действием не самих электролитов, содержащих многозарядные катионы, а действием продуктов их гидролиза - коллоидных оксидов и гидроксидов. В пользу такой точки зрения свидетельствует то, что перезарядка наблюдается только в слабощелочных растворах (где оксиды и гидроксиды заряжены положительно) и не происходит в кислой и сильнощелочной среде. Кроме того, в присутствии NaOH удается вызвать перезарядку электролитами с двухзарядными катионами (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}), дающими труднорастворимые гидроксиды.

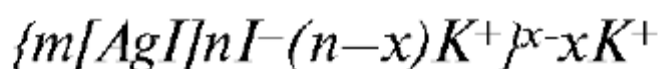
Изменения во внутренней обкладке ДЭС, происходящее при добавлении электролита, содержащего *потенциалобразующие* ионы, более подробно будут рассмотрены в главе 27 (§27.6).

§25.3. Строение коллоидных частиц лиофобных золей

Модельные представления о строении двойного электрического слоя позволяют построить мицеллу лиофобного золь. Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, золь состоит из двух частей: *мицелл* и *интермицеллярной* жидкости. *Мицелла* - это структурная коллоидная единица, т.е. частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем. Интермицеллярной (т.е. межмицеллярной) жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ, являющиеся стабилизаторами коллоидной системы. Частицы дисперсной фазы лиофобных золей имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения золей.

Предположим, что золь иодида серебра образуется в ходе химической реакции между $AgNO_3$ и KI. При этом основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого AgI, включающие в себя m молекул AgI (а точнее, m пар ионов Ag^+ и I^-). Эти микрокристаллы называют *агрегатами*. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в

результате избирательной адсорбции n ионов I^- . Ионы иодида в таком случае являются потенциалобразующими (ПОИ). Агрегат вместе с потенциалобразующими ионами составляет частицу твердой фазы и его называют *ядром*. При адсорбции ионов I^- ядро заряжено отрицательно и обладает поверхностным ψ_0 -потенциалом. Под действием электростатических сил к ядру притягивается число n ионов противоположного знака - противоионов, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют ионы K^+ . Часть противоионов ($n - x$), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающей поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и образуют так называемый *адсорбционный слой противоионов*. Остальные x противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно и составляют *диффузный слой противоионов*. Все это образование вместе и является *мицеллой*. Мицеллы зольей электронейтральны. Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рис. 25.5) и записать в виде формулы:



где m -

число молекул, входящих в состав агрегата; n - число потенциалобразующих ионов; $(n - x)$ - число противоионов, входящих в адсорбционный слой, x - число противоионов, образующих диффузный слой, численно равное формальному заряду коллоидной частицы. Числа m , n и x могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий получения и очистки золя. Обычно $m \gg n$. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов образуют собственно *коллоидную частицу*, или *гранулу*. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае - отрицательный (x^-). Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем практически является *границей* (или *поверхностью*) *скольжения*. В формуле мицеллы этой границе соответствует фигурная скобка между адсорбционным и диффузным слоями (на рис. 25.5 - сплошная линия, отмечающая поверхность скольжения). Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение («разрыв») мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, при участии мицеллы в броуновском движении или при движении под действием электрического поля). Таким образом, коллоидная частица

обладает зарядом, знак которого совпадает со знаком потенциалопределяющих ионов, а величина пропорциональна количеству противоионов в диффузном слое. Поскольку граница коллоидной частицы проходит по плоскости скольжения, то ее потенциал соответствует электрокинетическому или ζ -потенциалу, определяющему агрегативную устойчивость гидрофобных зелей и электрокинетические свойства дисперсных систем. Величина x , а следовательно, и ζ -потенциал зависят от концентрации и состава электролита в интермицеллярной жидкости.

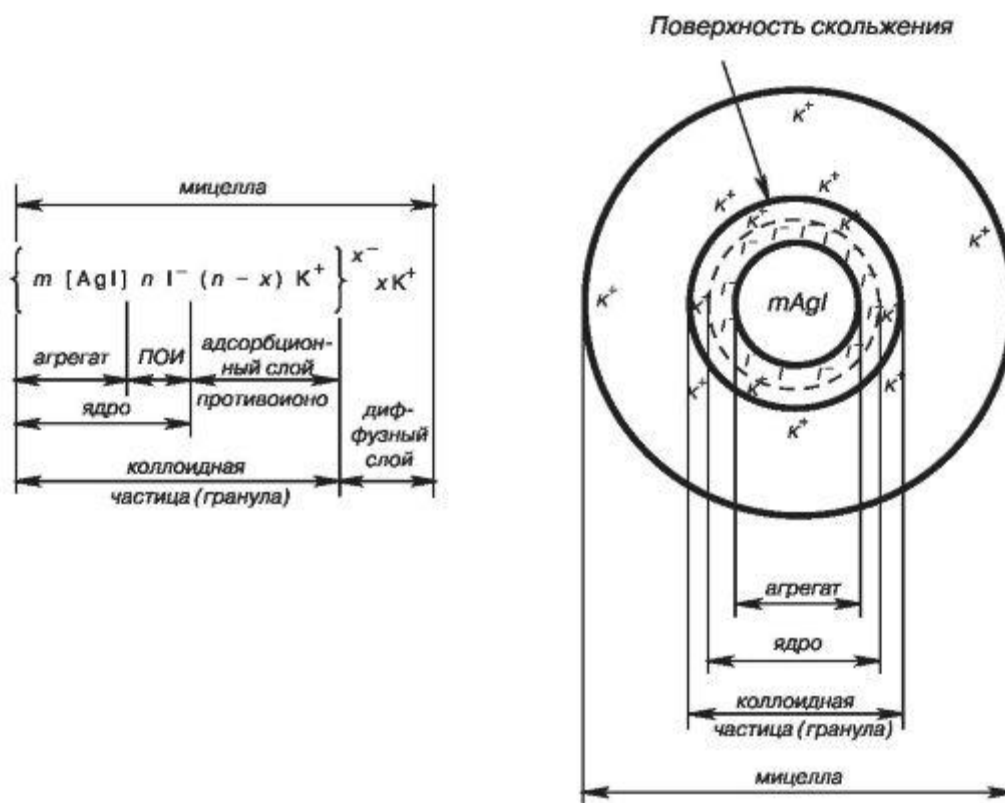


Рис. 25.5. Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами

§25.4.

Электрокинетические явления

К электрокинетическим явлениям относят эффекты, связанные либо с относительным движением двух фаз под действием постоянного электрического поля, либо с возникновением разности потенциалов при относительном смещении двух фаз, на границе между которыми существует двойной электрический слой.

Электрокинетические явления основаны на взаимосвязи между электрическим полем и полем скоростей (кинетическим). Их принято подразделять по причинно-следственной связи на две группы: *прямые* и *обратные*. К *прямым* относят те электрокинетические явления, которые возникают под действием внешнего электрического

поля (*электрофорез* и *электроосмос*). *Обратными* называют электрокинетические явления, в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (*потенциал протекания* и *потенциал седиментации*).

Электрофорез и электроосмос были открыты профессором Московского университета Ф.Ф. Рейссом (1808). Исследуя электролиз воды, он заполнил U-образную трубку толченым кварцем и приложил внешнее напряжение к электродам. Через некоторое время в колене, где находился отрицательный электрод, наблюдалось поднятие уровня воды, в другом - опускание (рис. 25.6 а). После выключения электрического поля уровни воды в коленях трубки уравнивались. Это явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы в постоянном электрическом поле названо *электроосмосом*. В другой серии опытов было показано, что если во влажную глину погрузить две стеклянные трубки, заполнить их водой и поместить в них электроды, то при пропускании постоянного тока происходит движение частичек глины к положительному электроду (рис. 25.6 б). Явление перемещения частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле было названо *электрофорезом*.

Позже Квинке (1859) обнаружил явление, обратное электроосмосу и названное *потенциалом протекания*. Оно состоит в том, что при течении жидкости под давлением через пористую диафрагму (рис. 25.7 а) возникает разность потенциалов. В качестве материала диафрагм были испытаны глина, песок, дерево, графит и т.п. Явление, обратное электрофорезу и названное *потенциалом седиментации*, было открыто Дорном (1878)⁵.

Оказалось, что при оседании частиц суспензии кварца под дей-

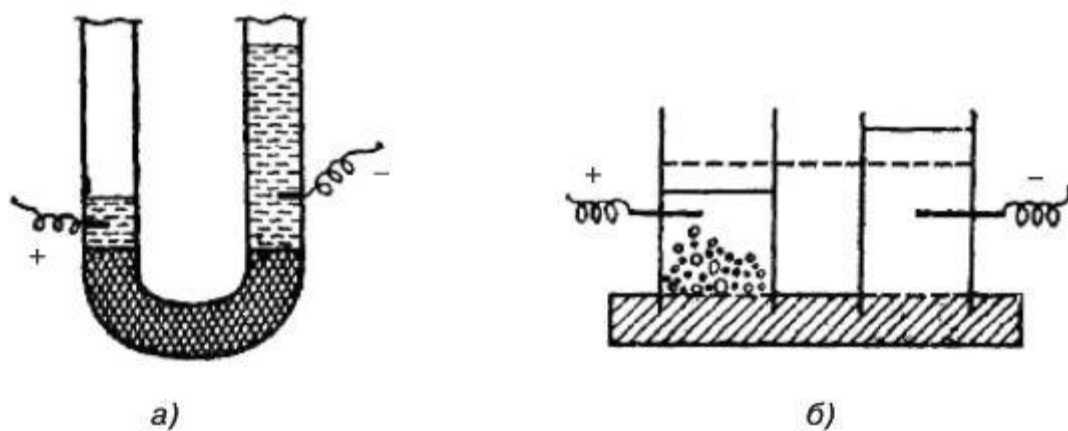


Рис.

25.6.Схемы опытов Рейсса по электроосмосу (а) и электрофорезу (б)

⁵ Часто потенциал седиментации называют эффектом Дорна.

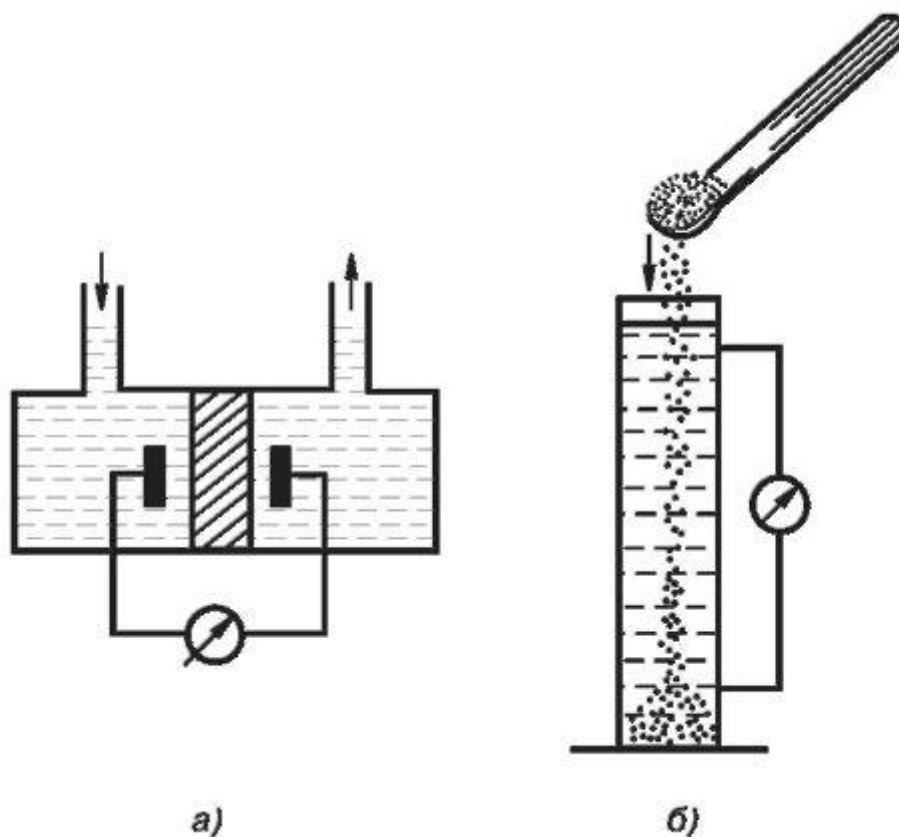


Рис.

25.7.Схема установок для наблюдения за потенциалом протекания (а) и потенциалом седиментации (б)

ствием силы тяжести возникает разность потенциалов между уровнями разной высоты в сосуде (рис. 25.7 б).

Все электрокинетические явления основаны на наличии двойного электрического слоя на границе твердой и жидкой фаз. Поскольку относительное смещение фаз происходит по плоскости скольжения, то все электрокинетические явления выражены тем сильнее, чем более подвижен заряд диффузного слоя и выше ζ -по-

тенциал границы скольжения. Таким образом, ζ -потенциал является *мерой электрокинетических явлений* и может быть вычислен на основе измерения их параметров.

Наиболее широкое применение из всех описанных электрокинетических явлений имеют электрофорез и электроосмос.

Электрофорез. При электрофорезе под действием постоянного электрического поля происходит направленное перемещение частиц дисперсной фазы к электроду, знак которого противоположен знаку заряда частиц. Движение частиц в электрическом поле обусловлено разрывом двойного электрического

слоя частиц по границе скольжения, в результате которого частицы получают заряд, соответствующий ζ -потенциалу. Противоионы диффузного слоя перемещаются при этом к противоположному электроду. Согласно рис. 25.8 а, отрицательно заряженные частицы перемещаются к аноду, а диффузный слой - к катоду. Скорость движения частиц дисперсной фазы пропорциональна величине их ζ -потенциала. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно определить знак и величину ζ -потенциала.

Техника проведения электрофоретических измерений может быть различной: в виде *макроэлектрофореза* (метод подвижной границы)

или *микроэлектрофореза*, когда ведется наблюдение за отдельными частица-

ми дисперсной фазы с помощью микроскопа. Основной частью прибора для проведения макроэлектрофореза является U-об- разная трубка, в оба колена которой помещены электроды (рис. 25.8 б). Трубку до уровня *A-A* заполняют контактной жидкостью, через воронку с краном *Б* вводят исследуемый золь до тех пор, пока жидкость не поднимется до уровня *B-B*. Контактная жидкость и исследуемый золь должны иметь одинаковую электрическую проводимость.

Величина ζ -потенциала связана со скоростью электрофореза заряженных непроводящих частиц уравнением Гельмгольца-Смолуховского, выведенного из баланса движущих сил процесса - электрической силы и силы трения в жидкости:

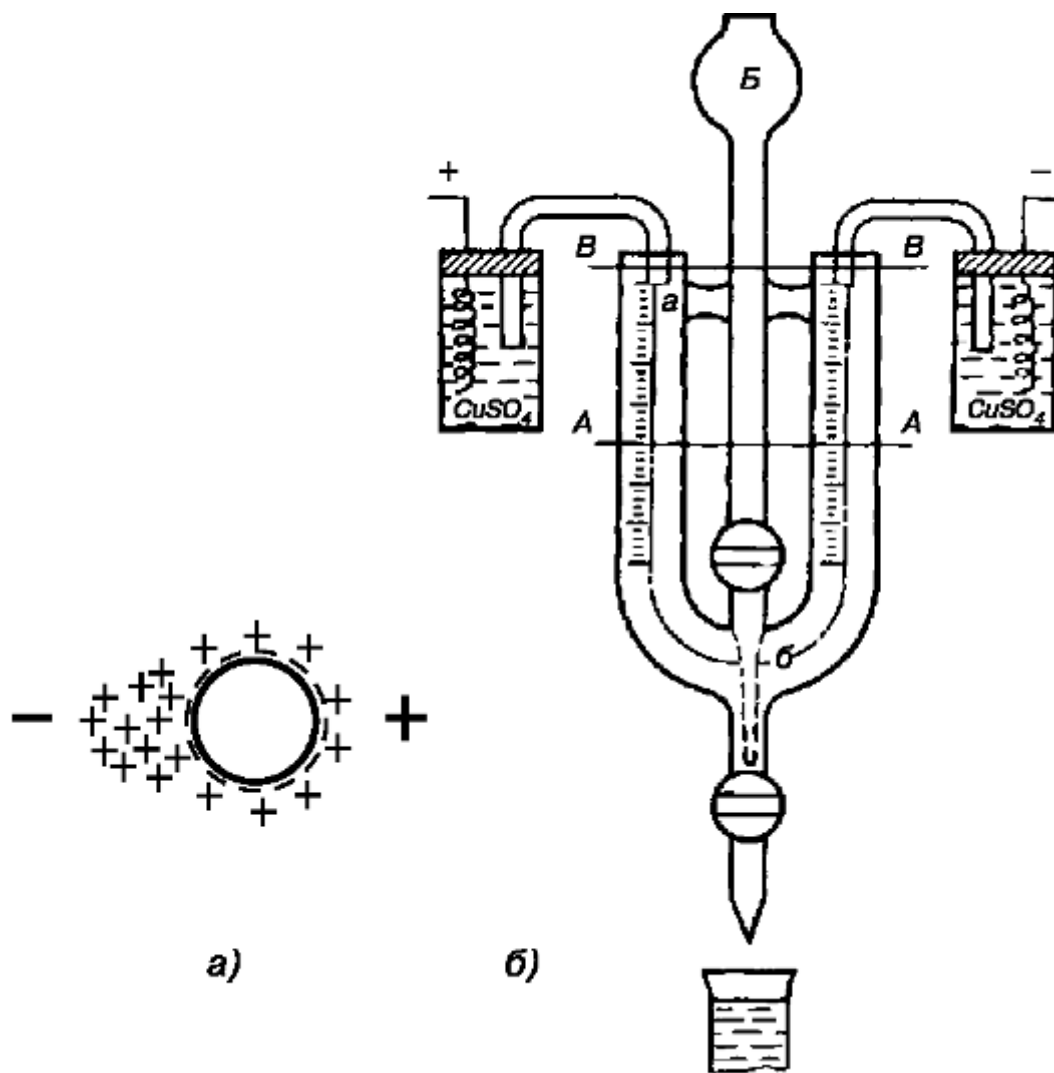


Рис.

25.8.Схема электрофореза (а) и прибор для электрофореза по методу подвижной границы (б)

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 H} \quad (25.3)$$

где: η -

вязкость среды (Па·с); v - линейная скорость перемещения частиц (или границы золя)(м/с); ϵ - относительная диэлектрическая проницаемость среды (для воды $\epsilon = 81$); ϵ_0 - электрическая постоянная ($8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м); H - напряженность внешнего электрического поля (градиент потенциала, В/м).

Линейная скорость v изменяется пропорционально напряженности поля H , поэтому не может служить характеристикой частиц. В связи с этим используют понятие *подвижности* u, ϕ , равной скорости движения частицы в единичном электрическом поле ($H = 1$ В/м):

$$u_{\text{эф}} = v/H \quad (25.4)$$

С учетом

(25.4) уравнение Гельмгольца-Смолуховского принимает вид:

$$\zeta = \frac{\eta u_{\text{эф}}}{\epsilon \epsilon_0} \quad (25.5)$$

Электрофоретическая подвижность различных частиц имеет величину, определяемую их природой: для зольей = $(0,4-0,8) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{сВ})$; для эритроцитов животных = $(1,0-,7) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{сВ})$. Экспериментально найденные значения подвижностей в ряде случаев оказываются меньше расчетных. Несовпадение этих величин объясняется релаксационным эффектом и электрофоретическим торможением, которые не учитываются теорией Гельмгольца-Смолуховского. Первый из этих эффектов вызывается нарушением симметрии диффузного слоя вокруг частиц. Вторым эффектом обусловлен добавочным трением электрической природы при движении частиц и противоионов в противоположные стороны. Хюккель ввел в выражение для поправки $2/3$ на электрофоретическое торможение. Позднее Генри показал, что учет электрофоретического торможения справедлив в случаях, когда размер частиц сравним с толщиной диффузного слоя (δ), уменьшаясь с увеличением радиуса (r) частиц. При $r/\delta > 100$ для расчета и ζ -потенциала справедливы уравнения (25.4) и (25.5). Данное условие соответствует $r > 10^{-6} \text{ м}$ в 10^{-3} М растворе 1-1 зарядного электролита или $r > 10^{-5} \text{ м}$ в 10^{-5} М растворе.

Если представить линейную скорость v как отношение линейного смещения границы золя s ко времени опыта t , а напряженность электрического поля H - как отношение приложенного напряжения E к межэлектродному расстоянию l (на рис. 25.8б, по линии абв), то величину электрофоретической подвижности $u_{\text{эф}}$ можно найти из эксперимента, воспользовавшись формулой:

$$u_{\text{эф}} = \frac{sl}{tE} \quad (25.6)$$

При

определении ζ -потенциала частиц, находящихся в разбавленных водных растворах при 20°C , пригодно соотношение $\zeta = 1,42 \cdot 10^6 u^{\wedge}$. Величину ζ -потенциала выражают в В или мВ. Значения ζ -потенциала для коллоидных растворов обычно лежат в пределах от 1,5 до 75 мВ.

Электрофорез является мощным средством для изучения биологических объектов. С его помощью изучают фракционный состав и свойства сложных природных белков (метод Тизелиуса), свойства энзимов,

вирусов, бактерий, форменных элементов крови и др. С помощью электрофореза можно выделять из суспензий взвешенные частицы, а также производить покрытие твердых частиц поверхностей слоем других веществ (декоративные и антикоррозийные покрытия, электроизоляционные пленки и т.д.).

Электрофорез применяют для очистки фармацевтических препаратов. Так, возможно установление степени чистоты по электрофоретической однородности ряда антибиотиков, витаминов и других веществ. Электрофорез (ионофорез) является одним из методов введения лечебных препаратов в организм человека.

Электрофорез на бумаге, агаровом или крахмальном геле, нашел широкое применение как аналитический и препаративный метод разделения и выделения различных лекарственных веществ и биологически активных соединений.

Наконец, методы электрофореза с успехом используются при диагностике ряда заболеваний (путем сравнения фракционного состава нормальных и патологических биологических жидкостей).

Электроосмос, как и электрофорез, нашел самое широкое применение. Для его наблюдения применяют приборы, схема одного из которых приведена на рис. 25.9.

Основными элементами прибора являются U-образная трубка, пористая диафрагма *Д* (мембрана) и капилляр *К*. С обеих сторон от мембраны расположены электроды, соединенные с источником постоянного тока. В качестве материала для мембраны используют си-

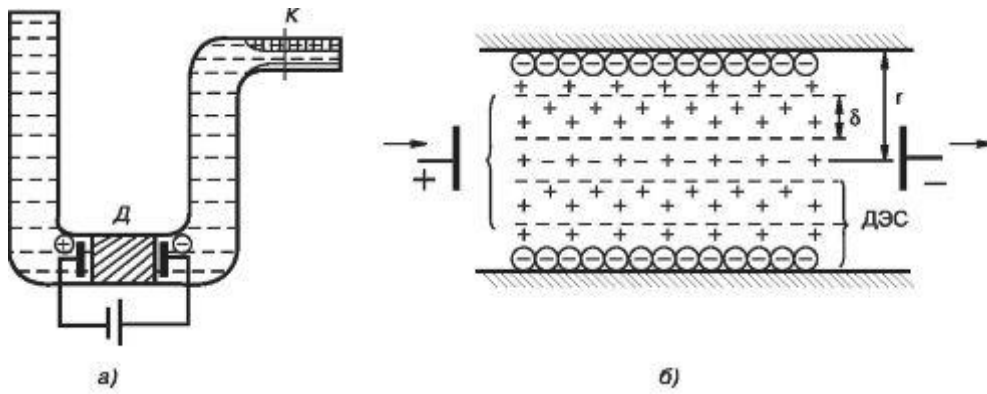


Рис.

25.9. Прибор (а) и структура двойного электрического слоя в капилляре диафрагмы (стрелками показано направление движения жидкости) (б)

ликагель, глинозем, стеклянные капилляры, толченное стекло или кварц, различные нерастворимые порошки. Прибор заполняют раствором электролита и отмечают исходный уровень в капилляре. После включения тока уровень жидкости в капилляре смещается влево или вправо в зависимости от направления течения жидкости. Направление переноса жидкости указывает на знак ζ -потенциала поверхности мембраны. Скорость переноса жидкости позволяет вычислить ζ -потенциал по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa v}{\epsilon \epsilon_0 I} \quad (25.7)$$

где η -

вязкость жидкости (Па*с); κ - удельная электрическая проводимость жидкости (См/м); v - объемная скорость течения жидкости (м³/с); I - сила тока (А); ϵ - диэлектрическая постоянная жидкости; ϵ_0 - электрическая постоянная.

Для характеристики природы мембраны обычно используют не объемную скорость течения жидкости v , которая зависит от поперечного сечения пор мембраны, а отношение v к силе тока I , т.е. v/I . Это отношение выражает объем жидкости, перенесенный в единицу времени на единицу количества электричества и при постоянной силе тока, является для данного состояния мембраны величиной постоянной.

Механизм электроосмоса поясняется рис. 25.9б. В порах мембраны при контакте с жидкостью формируется двойной электрический слой. При наложении внешнего электрического поля противоионы диффузного слоя перемещаются к электроду соответствующего знака. Ионы в воде всегда гидратированы, поэтому при их движении с ними увлекается определенный объем дисперсионной среды за счет сил молекулярного трения (вязкости) между гидратной оболочкой иона и окружающей жидкостью. Чем больше

толщина диффузного слоя и меньше площадь поперечного сечения капилляра или поры мембраны, тем сильнее проявляется электроосмотический перенос жидкости. Например, силикаты, входящие в состав стекла, на границе с водой диссоциируют с образованием ионов SiO^- и Na^+ . За счет ионов SiO^- поверхность стеклянного капилляра заряжается отрицательно (потенциалобразующие ионы), а прилегающие слои воды приобретают положительный заряд в результате накопления ионов Na^+ (противоионы). При приложении постоянного электрического поля жидкость в капиллярах перемещается к отрицательному электроду.

При большом радиусе капилляров ($r > 3 \cdot 10^{-3}$ м) доля в объеме капилляра, приходящаяся на двойной электрический слой, значительно уменьшается, ионы диффузного слоя не могут увлечь с собой значительный объем жидкости в капилляре и явление электроосмоса не наблюдается.

Электроосмос широко применяется в процессах обезвоживания и сушки многих пористых материалов или весьма концентрированных коллоидных систем. Для этой цели могут быть использованы электрофильтр-прессы (рис. 25.10), основную часть которых составляют две металлические пластины Π , подключенные к источнику напряжения и расположенные горизонтально одна над другой. Нижняя пластина перфорирована (имеет множество отверстий). Подлежащую обезвоживанию кашицеобразную массу помещают между этими пластинами. Вследствие электроосмоса происходит электроосмотический перенос жидкости через перфорированную пластину, в то время как твердая масса отжимается к верхней пластине вследствие электрофореза.



Рис.

25.10.Схема сушки методом электроосмоса

§25.5. Разделение методом электрофореза

Государственная Фармакопея (XI) включает метод *электрофореза* для разделения лиофильных коллоидных систем типа белков, пептидов и др.

Для разделения применяют главным образом два способа: *фронтальный электрофорез* (или метод подвижной границы) и *зональный электрофорез*. Оба метода используют различия в электрофоретической подвижности компонентов смеси.

При фронтальном электрофорезе (в жидкой среде) разделяемую смесь вносят в прибор, аналогичный рис. 25.8 б, и создают четкую границу между смесью и буферным раствором. В процессе разделения пер-

воначальная граница расходится на ряд границ по числу компонентов, причем каждый компонент смеси после разделения имеет лишь одну четкую границу - фронт зоны. Вторая граница (тыл зоны) размыта, и на нее наслаивается фронт следующего компонента. Вследствие этого невозможно выделить чистые компоненты. Однако данный метод является единственным способом прямого определения абсолютной электрофоретической подвижности иэф. Его применяют для веществ с высокой молекулярной массой, обладающих слабой диффузией.

При зональном электрофорезе процесс разделения производят в закрепленной среде (стабилизированная жидкость или носители). В этом случае на эффективность разделения могут влиять дополнительные факторы: адсорбция, ионообменные свойства носителя, электроосмос и капиллярные эффекты. Данный метод дает четкое разделение компонентов смеси на зоны, ограниченные двумя границами («фронт» и «тылом»). Для получения зон с четкими границами различными способами ограничивают диффузию и осуществляют антиконвекционную стабилизацию зон.

Зональный электрофорез. В зональном электрофорезе закрепленной средой является свободная жидкость или различные носители, пропитанные жидкостью. В методе электрофореза в свободной жидкости различают *электрофорез в градиенте плотности* и *изоэлектрическое фокусирование*. При электрофорезе в градиенте плотности в качестве среды используют жидкость, стабилизированную добавлением глицерина, гликолей или сахарозы, создающих градиент плотности. Через колонку с электродами на концах, заполненную данной жидкостью, пропускают фракционируемый раствор. В изоэлектрическом фокусировании в колонке создается не только градиент плотности, но и градиент рН, позволяющий разделить белки согласно значениям их изоэлектрических точек - ИЭТ (см. §30.4).

Наиболее распространены методы разделения на *пористых носителях*. Рассмотрим некоторые из них.

Зональный электрофорез на бумаге. Различают бумажный электрофорез низковольтный (при градиенте напряжения 20-30 В/см) и высоковольтный (с градиентом потенциала до 200 В/см). Высоковольтный электрофорез применяют для разделения низкомолекулярных соединений. Приборы оборудуют устройствами для отвода джоулевой теплоты (выделяющейся при прохождении электрического тока через электрофоретическую ячейку), для чего используют инертные жидкости (тетрахлорид углерода, толуол), в которые помещают пропитанные бу-

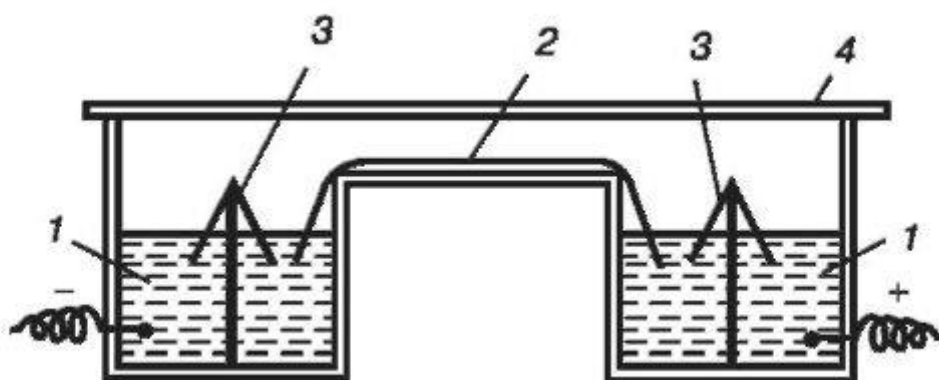


Рис.

25.11.Схема аппарата для электрофореза: 1 - электродные сосуды с буферным раствором; 2 - полоска хроматографической бумаги; 3 - мостики из фильтровальной бумаги; 4 - стеклянная крышка

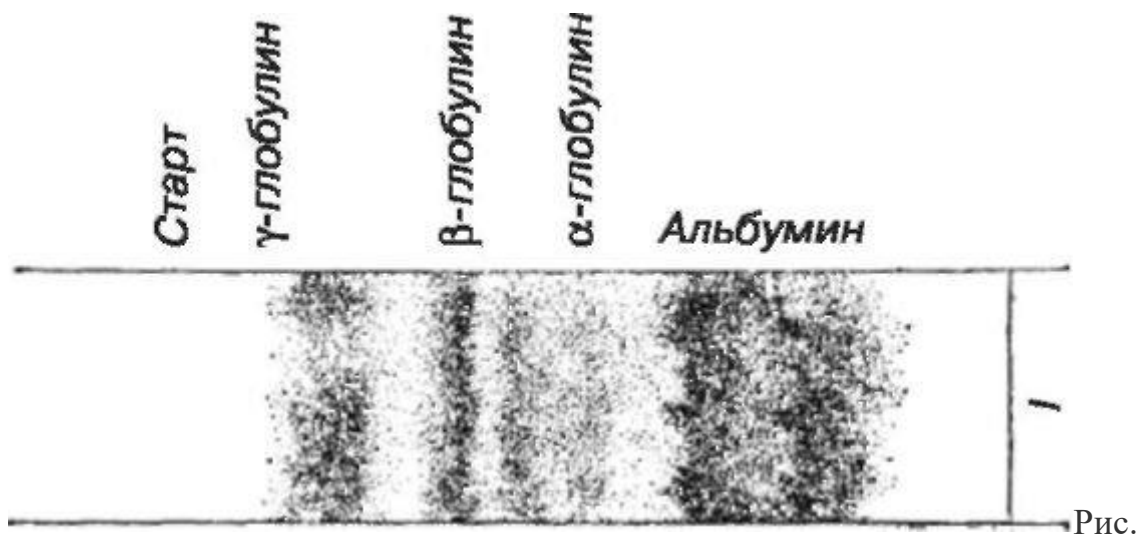
ферным раствором бумажные полоски (фореграммы). Сама жидкость охлаждается с помощью погруженного в нее холодильника.

Исследуемые пробы наносят на стартовую линию, проходящую посередине бумажной полосы, пропитанной буферным раствором (рис. 25.11). В процессе разделения нейтральные незаряженные соединения остаются на старте; компоненты основного характера передвигаются от стартовой линии по направлению к катоду, соединения кислотного характера - к аноду. На стандартном листе ватмана можно одновременно анализировать до 20 проб, если габариты электрофоретической камеры соответствуют размеру листа. При напряжении 1500 В длительность анализа составляет 60-90 мин.

Наиболее широко используется данный метод для фракционирования белков. В качестве буферного раствора для разделения белков крови и многих других биологических жидкостей чаще всего используют веронал-мединаловый буфер (барбитуровая кислота и ее натриевая соль) с рН 8,6 и невысокой ионной силой

0,05. При данном рН большинство белков заряжены отрицательно и движутся к аноду. По окончании процесса бумагу высушивают и проявляют зоны соответствующим реактивом. Например, для смеси глобулинов используют краситель бромфеноловый синий (рис. 25.12). Поскольку многие заболевания характеризуются изменением соотношения различных белков в плазме крови, то метод электрофореза можно использовать не только для фракционирования белков, но в диагностике и лечении заболевания.

Зональный электрофорез на ацетатцеллюлозной мембране.



25.12. Электрофореграмма белков сыворотки крови кролика на бумаге Мембрана ацетатцеллюлозы как носитель для электрофореза имеет ряд преимуществ по сравнению с бумагой: однородность и строго определенный размер пор, пониженная адсорбционная способность, что исключает образование размытых полос позади зон, как это бывает на бумаге. Конструкции аппаратов для электрофореза на мембранах просты, но поскольку тонкие ацетатцеллюлозные мембраны легко высыхают, они должны обеспечивать высокое насыщение водяными парами пространства камеры.

Для окрашивания зон применяют методы, аналогичные методам окрашивания зон на бумаге, за исключением использования таких растворителей, в которых мембрана растворяется или набухает (ацетон, хлороформ). Объем наносимого образца, как правило, составляет 0,2-1,0 мкл на полоску мембраны толщиной 0,2-0,5 мм и шириной 2,5 см.

Тонкослойный электрофорез (ТСЭ). Аналогично ТСХ, ТСЭ проводят на тонких слоях высокодисперсных сорбентов. Преимуществом метода ТСЭ является возможность использования универсальных обнаруживающих реагентов, применяемых в ТСХ.

В качестве сорбентов для получения незакрепленного слоя применяют тонкодисперсный силикагель, тонкогранулированную целлюлозу с добавкой небольшого количества сефадекса или крахмала для усиления гидрофильных свойств, что важно для сохранения влажности и улучшения прилипания слоя к подложке.

Длительность разделения в зависимости от типа разделяемых смесей составляет от 20 до 120 мин.

Гель-электрофорез. Электрофорез на геле и крахмале применяют для аналитических целей. Здесь следует учитывать также молекулярно-ситовой эффект геля. Наиболее важным применением гель-электрофореза является *иммуноэлектрофорез*, сочетающий в себе процесс электрофореза с реакцией преципитации (осаждения). Для этого вида анализа используют макропористые гели, в частности гели агара и агарозы. Метод иммуноэлектрофореза основан на том, что после разделения электрофорезом происходит диффузия разделенных веществ - антигенов - в направлении, перпендикулярном направлению электрофореза. (После электрофореза делают боковые углубления, заполненные соответствующей антисывороткой). Навстречу этим соединениям диффундируют антитела. При соединении антигенов и антител образуются характерные дуги осаждения. Метод иммуноэлектрофореза очень чувствителен при обнаружении антигенов, специфических для данных антител. В настоящее время применяют метод введения радиоактивной метки в антигены, благодаря чему *радиоиммуноэлектрофорез* является одним из самых чувствительных методов анализа биополимеров.

Методом электрофореза можно разделять белки, нуклеиновые кислоты, антибиотики, смеси лекарственных веществ в лекарственных формах.

Электрофорез применяют для определения чистоты лекарственных препаратов.

Вопросы для самопроверки

1. Как образуется двойной электрический слой?
2. Каково строение ДЭС согласно теориям Гельмгольца, Гуи, Штерна?
3. Что называют поверхностным и электрокинетическим потенциалами? В чем их различие? От каких факторов они зависят?
4. Какими методами измеряют электрокинетический потенциал? Как рассчитывают его величину?

5. Как построена мицелла гидрофобного золя? Приведите конкретный пример.
6. Как влияют электролиты на строение двойного электрического слоя? Какие специфические явления наблюдаются при этом?
7. В чем сущность электрофоретического метода разделения?

ГЛАВА 26. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Коллоидные растворы (золи) занимают промежуточное положение между молекулярными и грубодисперсными системами. Этим определяются два возможных пути получения коллоидных растворов. Один путь состоит в укрупнении частиц при агрегации молекул или ионов - такой метод называют *конденсационным* (рис. 26.1 а). Второй путь заключается в измельчении крупных частиц до коллоидной дисперсности, его осуществляют методом *диспергирования* (рис. 26.1 б).

§ 26.1. Конденсационные методы получения коллоидных систем

Конденсация может протекать как *химический* и как *физический* процесс. И в том и в другом случае метод конденсации основан на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную дисперсность. Общим условием образования новой фазы является состояние *пересыщения* раствора или пара. При возникновении местных пересыщений в каких-то участках раствора образуются агрегаты из нескольких молекул, которые и становятся зародышами новой фазы. Роль зародышей могут выполнять имеющиеся или вносимые в систему центры кристаллизации - пылинки, небольшие добавки готового золя и др. Чем

больше число центров

кристаллизации и меньше скорость роста кристаллов, тем выше дисперсность получаемых золь. Согласно современной теории образования в гомогенной среде зародышей новой фазы, этот процесс

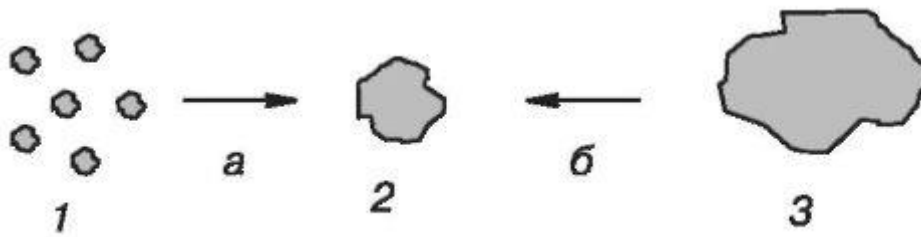


Рис.

26.1. Схема получения дисперсных систем (2): а - конденсация из истинного раствора (1), б - диспергирования крупных частиц (3)

является флуктуационным. Условия образования зародышей твердой фазы выражает уравнение:

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln\left(\frac{c_r}{c_\infty}\right)} \quad (26.1)$$

где r -

радиус кристалла; σ - поверхностное натяжение на границе кристалл-раствор; V_M - молярный объем кристаллической фазы; c_m - концентрация насыщенного раствора; c_2 - концентрация пересыщенного раствора, необходимая для образования мелких кристаллов с радиусом r .

Образование зародышей возможно при условии, когда $c_2 > c_m$. Из пересыщенного раствора может быть получена высокодисперсная система только в том случае, если скорость образования зародышей v_1 намного больше, чем скорость их роста v_2 , т.е. $v_1 \gg v_2$. В противном случае образуются крупные частицы, которые не обладают кинетической устойчивостью и выпадают в осадок.

Химическая конденсация. В случае химической конденсации новая фаза возникает при протекании реакций, приводящих к образованию нерастворимых в данной среде веществ. Это могут быть реакции восстановления, окисления, обмена, гидролиза.

Для различных химических реакций, используемых при получении золь, оптимальные условия образования и роста зародышей подбирают опытным путем:

1. Для образования высокодисперсных систем необходимо, чтобы скорость образования зародышей новой фазы намного превышала скорость роста кристаллов. Это условие выполняется при внесении в разбавленный раствор одного из реагентов небольшого количества более концентрированного раствора второго реагента при интенсивном перемешивании. При такой методике образовавшиеся зародыши твердой фазы быстро прекращают рост, так

как разбавленный раствор скоро истощается. Свежеобразованная дисперсная фаза, состоящая из агрегатов нерастворимого вещества, часто имеет аморфное строение. С течением времени (от нескольких минут до суток) идет процесс кристаллизации нерастворимых частиц и они приобретают кристаллическую структуру.

2. Поскольку при образовании дисперсной системы повышается вероятность обратного процесса - объединения частиц в агрегаты - необходимо введение *стабилизаторов*. В ряде случаев для гидрофобно-

го золя достаточно наличия двойного электрического слоя с развитой диффузной частью (значительным ζ -потенциалом). Это условие реализуется при *нестехиометрическом* соотношении смешиваемых реагентов (избытке одного из компонентов).

Роль стабилизаторов могут выполнять также высокомолекулярные вещества (см. §27.7).

Реакции восстановления. Для получения золь благородных металлов (платины, золота, серебра) применяют обычно реакции восстановления. Восстановление может проводиться с применением защитных коллоидов или без них. В качестве защитных коллоидов используют ВМС, которые адсорбируются на поверхности коллоидных частиц и образуют защитные пленки. В фармацевтической практике в присутствии защитных коллоидов получают препарат колларгол, представляющий собой коллоидный раствор серебра, защищенный солями лизальбиновой и протальбиновой кислот.

При получении золя золота золотохлористоводородная кислота превращается в аурат калия по реакции

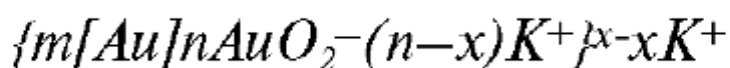


Реакция восстановления аурата калия формальдегидом протекает по уравнению



На образующихся микрокристаллах золота адсорбируются ионы аурата, являющиеся потенциалобразующими ионами. Противоионами служат ионы K^+ .

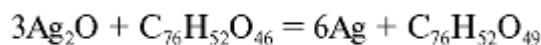
Состав мицеллы золя золота схематически можно изобразить так:



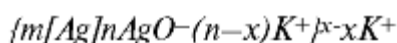
Согласно

этой схеме, частицы золота имеют отрицательный заряд, равный x .

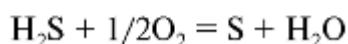
Золь металлического серебра можно получить, восстанавливая разбавленные растворы солей серебра в щелочной среде танином. Танин (пентадигаллоилглюкоза) $C_{76}H_{52}O_{46}$, окисляясь, дает нерастворимые вещества - флобафены $C_{76}H_{52}O_{49}$:



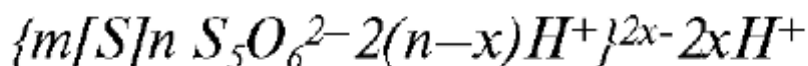
Строение мицеллы золя можно представить следующим образом:



Процессы окисления. Окисление применяют, в частности, для получения золь серы по реакции

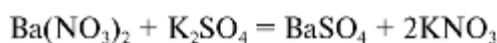


Наряду с серой в реакциях окисления обычно образуются полиотионовые кислоты, главным образом пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$. Учитывая возможность стабилизации золя пентатионовой кислотой, можно записать формулу мицеллы следующим образом:

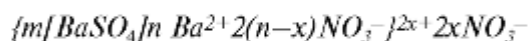


Реакции

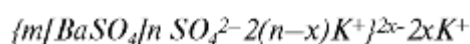
двойного обмена. Реакции двойного обмена позволяют получать многие золи труднорастворимых соединений. Например, при смешивании разбавленных растворов нитрата бария и сульфата калия при условии избытка одного из реагентов сульфат бария не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор. Реакция между нитратом бария и сульфатом калия протекает по схеме



При проведении реакции в присутствии избытка нитрата бария мицелла золя будет иметь строение

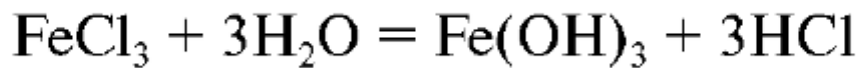


Избыток сульфата калия приводит к образованию золя с частицами другого знака заряда:



Методы

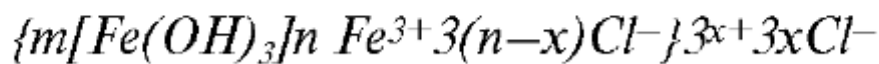
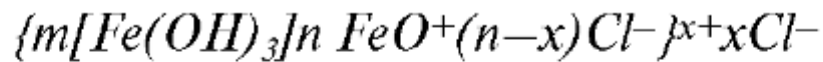
гидролиза. Для получения золь гидроксидов тяжелых металлов применяют гидролиз. Так, золь гидроксида железа получают по реакции



Степень

гидролиза возрастает с повышением температуры и с увеличением разведения.

Возможны следующие схемы строения мицелл золя:



При

получении зольей методами химической конденсации следует отдавать предпочтение реакциям, при которых попутно с труднорастворимым соединением образуются вещества, являющиеся неэлектролитами или слабыми электролитами. Это способствует получению более стабильных зольей, так как в системе не образуются излишние электролиты, астабилизирующие золь.

Примером такой реакции может служить окисление сероводорода кислородом воздуха.

Химическая конденсация в микрореакторах. В последнее время появились методы химической конденсации, связанные с образованием частиц очень мелких размеров - наночастиц (размером порядка 10^{-9} м). В качестве микрореактора используется микроэмульсия, имеющая капли дисперсной фазы очень маленького размера. Рассмотрим пример образования нанодисперсных частиц полупроводника CdS. Если эмульсия представляет собой микрокапли водной фазы в органической дисперсионной среде, то в водной среде одной эмульсии может быть раствор $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, а в другой - раствор NaS. При слиянии и перемешивании этих эмульсий и правильном выборе условий происходит попарное объединение капель и образование CdS в ходе реакции ионного обмена. Размер частиц дисперсной фазы ограничивается размерами капель, что позволяет получать практически монодисперсную систему.

Физическая конденсация. При физической конденсации дисперсная фаза получается без протекания химической реакции, но при возникновении условий, когда вещество переходит в пересыщенное состояние.

Замена растворителя. Этот метод основан на том, что раствор вещества прибавляют понемногу к жидкости, которая хорошо смешивается

с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько малорастворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы. Примером

могут служить гидрозолы серы, холестерина или канифоли, получаемые вливанием спиртовых растворов этих веществ в воду.

Конденсация паров. При пропускании паров какого-либо простого вещества в жидкость в результате конденсации могут образоваться стойкие золи. Сюда относятся электрические методы получения дисперсий металлов, распыляемых под водой или в органической жидкости в вольтовой дуге (метод Бредига) и в искровом высокочастотном разряде (метод Сведберга). Стабилизаторами для образующихся при конденсации паров дисперсий служат оксиды этих же металлов, являющиеся побочными продуктами процесса распыления. Оксиды адсорбируются на частицах металла и создают защитный слой. В природе при конденсации водяных паров в атмосфере образуются туман и облака.

С.З. Рогинским и А.И. Шальниковым был разработан эффективный способ получения золь из так называемых молекулярных пучков. Сущность метода заключается в том, что совместно испаряют в вакууме диспергируемое вещество и растворитель. Смешанные пары конденсируются и замораживаются на охлажденной поверхности. Затем смесь размораживают и собирают в сосуд. Таким путем были получены труднодоступные золи многих веществ. Метод обеспечивает высокую чистоту получаемых золь.

§ 26.2. Получение коллоидных систем методами диспергирования

Диспергированием называют тонкое измельчение твердых материалов или жидкостей и распределение их частиц в жидкой или газообразной среде, в результате чего образуются дисперсные системы: порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли.

Диспергирование может быть *самопроизвольным* и *несамопроизвольным*. Как известно, при самопроизвольном процессе, в том числе и диспергировании, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

В процессе диспергирования затрачивается определенная работа или эквивалентное ей количество тепла. Эти затраты определяются изменением энтальпии ΔH . Для разрушения существующих связей внутри тела необходимо преодолеть когезию (связь между молекулами, атомами или ионами) внутри тела в пределах одной фазы и затратить

определенную работу W_c . После образования новых поверхностей раздела фаз реализуется определенная работа адгезии W_a по отношению к окружающей среде. Поэтому изменение энтальпии можно представить в виде $\Delta H = W_c + W_a$.

При самопроизвольном диспергировании, соответствующем уменьшению свободной энергии Гиббса системы ($AG < 0$) должно реализовываться соотношение¹ $AN < 0$, т.е. $W_a > W_c$. Самопроизвольное диспергирование характерно для лиофильных систем. К таким системам относятся критические эмульсии, получаемые при введении большого количества (до 40%) стабилизатора, высокодисперсные золи парафина в углеводородах и т.д.

При несамопроизвольном диспергировании $AG > 0$, тогда $AN > 0$ и $W_a < W_c$. Такая ситуация характерна для лиофобных систем, где адгезия веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды незначительна. Здесь процесс диспергирования осуществляется за счет внешней энергии. Методы измельчения крупных образований до коллоидного состояния подразделяются на *механические*, *физические* и *физико-химические*.

Механическое диспергирование. Это один из основных путей образования коллоидных систем в природе: при обвалах, выветривании, эрозии почв и т.д. Искусственное механическое диспергирование осуществляют с помощью различных способов измельчения. Такой процесс включает грубое, среднее и мелкое дробление. В основу действия машин-измельчителей положены принципы раздавливания, раскалывания, истирания, удара и др. Свойство материала противостоять разрушению называют *прочностью*. В процессе измельчения твердое тело испытывает деформации *упругие* и *пластические*. Упругие (обратимые) деформации после снятия нагрузки практически полностью исчезают. При пластических (необратимых) деформациях прекращение внешнего воздействия не приводит к восстановлению формы и размеров твердого тела. Прочность материала нарушается, форма его изменяется.

Согласно представлениям П.А. Ребиндера, на измельчение материала затрачивается энергия, равная сумме работы деформации твердого тела ($W_{деф}$) и работы образования новых поверхностей (W_n):

¹ При диспергировании всегда $AS > 0$, поэтому следует учитывать также соотношение между TAS и AN в величине AG .

$$W = W_{деф} + W_n = kV + \sigma AS \quad (26.2) \quad \text{где } W -$$

полная работа измельчения; k - коэффициент пропорциональности, равный работе деформирования единицы объема измельчаемого тела; V - объем тела; a - поверхностное натяжение (энергия образования единицы поверхности); AS - новая поверхность, образующаяся при разрушении тела. Из формулы (26.2)

следует, что работа измельчения увеличивается пропорционально как объему измельчаемого материала, так и величине образующейся новой поверхности. Это означает, что с уменьшением конечного размера частиц расход энергии резко возрастает. Для снижения затрат энергии на измельчение и достижение более высокой дисперсности материала в процессах измельчения используют *эффект Ребиндера* - понижение твердости за счет добавок посторонних веществ, называемых понизителями твердости. В качестве понизителей твердости могут выступать многие электролиты - соли и щелочи (NaCl , CaCl_2 , AlCl_3 , NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3), поверхностно-активные вещества (щелочные растворы мыла, сульфополигидриновые и сульфонафтенновые кислоты, дубильные экстракты).

Явление понижения твердости давно использовалось в практике, например при растирании в ступке твердых веществ (серы, оксида железа, сульфидов металлов) в присутствии некоторых индифферентных соединений: сахара, мочевины и т.п. Работами Ребиндера был раскрыт механизм этого явления, заключающийся в том, что добавляемые вещества адсорбируются в местах дефектов кристаллической решетки твердых тел, например в микротрещинах. Адсорбционное понижение прочности наблюдается в присутствии сред, вызывающих сильное снижение поверхностной энергии твердых тел; наиболее сильные эффекты вызывают жидкие среды, близкие твердому телу по молекулярной природе. Адсорбция веществ-добавок, с одной стороны, вызывает снижение σ , чем облегчается диспергирование, а с другой стороны, приводит к возникновению сил взаимного отталкивания адсорбционных слоев, расположенных на противоположных стенках микротрещин. В итоге возникает расклинивающий эффект, усиливающий разрушающее воздействие (рис. 26.2). Так, достаточно небольшого количества ПАВ (до 0,1%) для получения значительного выигрыша в энергии, затраченной на процесс измельчения. Для ионных кристаллов активными являются не только растворы ПАВ, но и полярные среды - растворы электролитов и сама вода. В результате адсорбции электролитов возникают

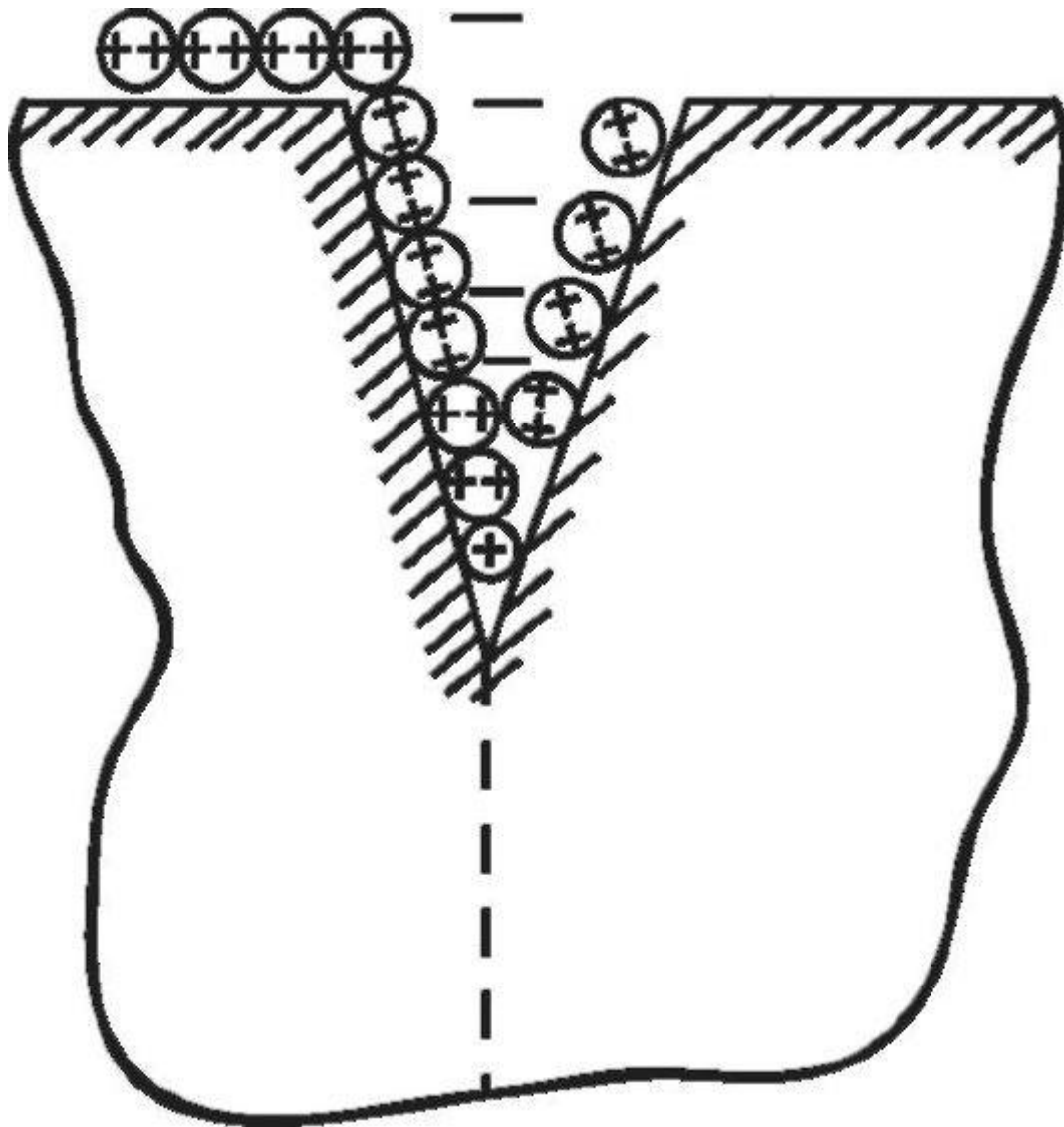


Рис.

26.2.Схема расклинивающего действия адсорбционного слоя многозарядных ионов (понижение прочности твердых материалов)

дополнительные электростатические силы отталкивания. Положительная роль добавок состоит и в том, что их адсорбционные слои препятствуют слипанию вновь образовавшихся частиц. Действие, подобное введению веществ - понизителей твердости, оказывает добавка жидкостей, преимущественно воды. Мокрый помол (там, где он возможен) всегда более эффективен, чем сухой.

Следует отметить, что эффект Ребиндера проявляется лишь при совместном действии понизителя твердости и механических напряжений.

Измельчение материалов ве-

дут с помощью таких механизмов, как машины для предварительного дробления и машины для окончательного (тонкого) помола. Для предварительного измельчения используют механизмы разной конструкции: изрезающего, распиливающего либо раскалывающего действия. Выбор

способа дробления зависит от физического состояния материалов. Хрупкие материалы легко раскалываются при ударе, для пластических, вязких объектов требуется одновременное воздействие удара и истирания и т.д.

В фармацевтическом производстве, где измельчению подвергаются главным образом растительные сырьевые материалы, используют траво- и корнерезки, машины с дисковыми пилами. После ряда стадий дробления получают порошки с размером частиц около 10^{-4} м.

Окончательное измельчение - порошокование (тонкий помол) - осуществляют с помощью мельниц разной конструкции: вальцовых, дисковых, молотковых, различных дезинтеграторов, струйных измельчителей. Для размолва многих материалов эффективны шаровые мельницы (рис. 26.3 а), в которых сочетается ударное и истирающее действие. В шаровых мельницах получают частицы размером $6 \cdot 10^{-5}$ м при сухом помоле и менее 10^{-6} м при мокром.

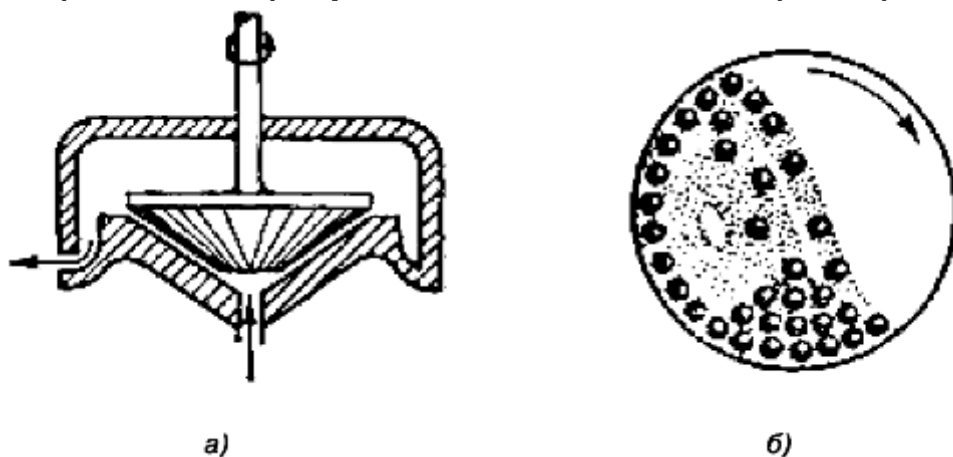


Рис.

26.3. Конструкция коллоидных (а) и шаровых (б) мельниц

Тонкий и сверхтонкий помол проводят в вибромельницах, коллоидных мельницах² и т.п. Эти механизмы применяют также для диспергирования твердых материалов и жидкостей в жидкой среде при получении суспензий и эмульсий.

Конструкции коллоидных и других мельниц основаны на системе из статора и ротора, вращающегося с частотой до 20 тыс. об/мин (рис. 26.3 а). Поверхности статора и ротора, обращенные друг к другу, снабжаются различными ударными элементами - билами, выступами, прорезями. В других моделях между статором и ротором делается очень узкий зазор, проходя через который под давлением частицы твердого вещества или жидкости испытывают разрывающее усилие и диспергируются, образуя суспензию или эмульсию. Коллоидные мельницы позволяют получить частицы до 100 нм (10^{-7} м) и менее.

Для повышения дисперсности эмульсий применяют специальные аппараты - гомогенизаторы. Действие гомогенизаторов основано на продавливании эмульсий под высоким давлением через узкие каналы и щели.

Ультразвуковое диспергирование является примером использования *физических* методов измельчения. Ультразвуковые волны с частотой от 20 тыс. до 1 млн колебаний в секунду получают с помощью пьезоэлектрического осциллятора. Диспергирующее действие ультразвука связано

² Коллоидная мельница впервые была сконструирована русским инженером К. Плауссоном (1920 г.).

с тем, что при прохождении звуковой волны в жидкости происходят местные быстро сменяющиеся сжатия и растяжения, которые создают разрывающее усилие и приводят к диспергированию взвешенных частиц. Решающую роль в дроблении играет явление кавитации; при чередовании сжатий и разрежений в жидкости непрерывно образуются и снова спадаются (захлопываются) пустоты (полости). При спадении полостей местно развиваются очень высокие давления. Это вызывает сильные механические разрушающие усилия, способные диспергировать не только жидкости, но и твердые частицы. Таким путем получают высокодисперсные эмульсии и суспензии, в том числе пригодные для внутривенного введения. Кроме того, при действии ультразвука на коллоидные растворы, эмульсии, суспензии происходит их стерилизация, так как кавитация вызывает разрушение тел микроорганизмов и их спор.

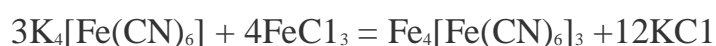
Методы диспергирования все более совершенствуются, однако их сравнение с конденсационными методами получения дисперсных систем показывает, что для достижения максимальной дисперсности 10^{-7} - 10^{-9} м пригодны преимущественно методы конденсации. Помимо того что при методах конденсации получают более высокодисперсные системы, чем в случае диспергирования, конденсационные методы практически не требуют энергетических затрат.

Физико-химическое диспергирование, или пептизация. *Пептизацией* называют переход в коллоидный раствор образовавшихся при коагуляции осадков. Фактически пептизация - это не диспергирование, а *дезагрегация* имеющихся частиц. В отличие от диспергирования твердой фазы работа затрачивается на преодоление межмолекулярных, а не химических сил.

Свежий (рыхлый) осадок переводят в золь путем обработки *пептизаторами*: раствором электролита, раствором поверхностно-активного вещества или растворителем. Пептизировать можно только осадки, между частицами которых имеются прослойки дисперсионной среды, так как явления рекристаллизации и старения, приводящие к срачиванию частиц друг с другом, препятствуют пептизации. Как правило, это агрегаты относительно лиофилизированных частиц, коагулировавших при незначительной глубине потенциальной ямы (см. §27.4). Различают три способа пептизации: 1) адсорбционная пептизация; 2) диссолюционная (или химическая) пептизация; 3) промывание осадка растворителем (дисперсионной средой).

Выбор способа пептизации определяется условиями получения и свойствами осадка. Результатом пептизации во всех случаях должно быть разобщение частиц и распределение их по всему объему дисперсионной среды. Механизм пептизации сводится к увеличению энергии отталкивания между частицами или за счет высокого значения ζ -потенциала и, как следствие, росту электростатических сил отталкивания, или за счет образования адсорбционно-сольватных слоев стабилизатора.

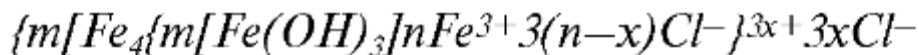
Адсорбционная пептизация. Представим себе, что осадок труднорастворимого соединения гексациано (II)феррата железа(III) (берлинской лазури) получен в ходе химической реакции при стехиометрическом соотношении реагентов



В результате реакции образуется рыхлый осадок берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, на частицах которого отсутствует двойной электрический слой, так как в системе не имеется ионов, способных к избирательной адсорбции на частицах осадка и образованию ДЭС. В изоэлектрическом состоянии можно представить следующее строение частицы золя $\{m[Fe_4[Fe(CN)_6]_3]\}$. Для того чтобы произошла пептизация, необходимо создать на поверхности частиц осадка электростатические силы отталкивания, которые заставили бы частицы отдалиться друг от друга и равномерно распределиться по всему объему раствора, т.е. образовать золь. Это возможно осуществить путем адсорбционной пептизации, т.е. обработкой осадка раствором неиндифферентного электролита, в составе которого есть ион-пептизатор, способный к *избирательной адсорбции* (в соответствии с правилом Панета-Фаянса). В качестве электролита, имеющего ион-пептизатор, можно взять раствор $FeCl_3$ или $K_4[Fe(CN)_6]$. В растворе $FeCl_3$ ионом-пептизатором является ион Fe^{3+} , в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Каждый из этих ионов может адсорбироваться на кристаллах

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, достраивая их кристаллическую решетку и образуя слой потенциалобразующих ионов. В обоих случаях образуется золь. Строение мицеллы золя можно изобразить схемами:

1. При пептизации раствором FeCl_3 :



- золь сине-

зеленого цвета с положительно заряженными частицами.

2. При пептизации раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



- золь

темно-синего цвета с отрицательно заряженными частицами.

Аналогичным образом адсорбционная пептизация может быть произведена за счет введения ПАВ, адсорбция которых на поверхности частиц приведет к возникновению адсорбционно-сольватных слоев, создающих положительное расклинивающее давление.

В. Оствальд, изучая процесс пептизации, эмпирически вывел ряд закономерностей, которые названы *правилом осадков Оствальда*. Он установил, что для пептизации определенной массы осадка необходима вполне определенная оптимальная концентрация c' электролита-пептизатора. Графически правило выражается кривой зависимости доли пептизированного осадка Q от концентрации стабилизатора (рис. 26.4 а), которая проходит через максимум, соответствующий оптимальному соотношению между массой взятого осадка и концентрацией электролита.

При превышении этой концентрации электролита процесс пептизации смещается в сторону обратного процесса - коагуляции или агрегации частиц, так как избыток электролита сжимает ДЭС на частицах

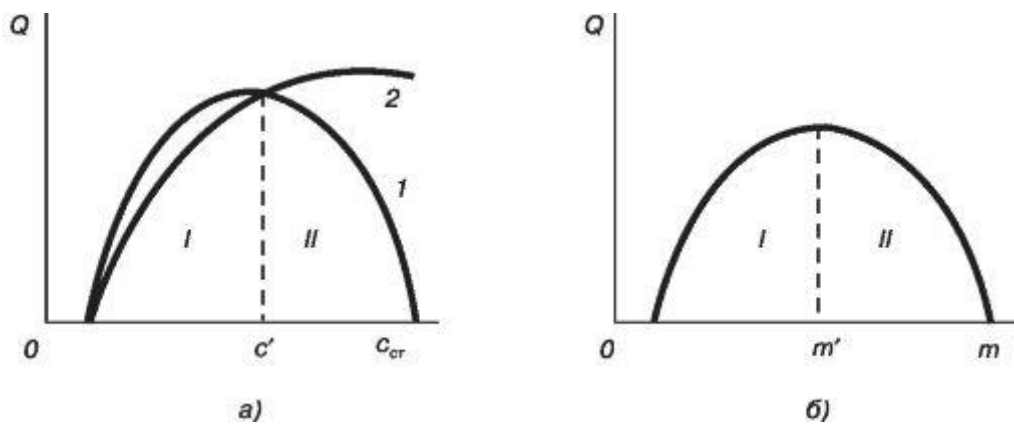


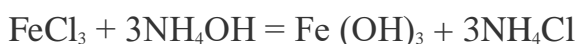
Рис.

26.4. Правило осадков Оствальда: Q - доля пептизированного осадка, $c_{ст}$ - концентрация стабилизатора, m - масса взятого для пептизации осадка; а - опыт при $m = const$, б - опыт при $c = const$; 1 - электролит-стабилизатор, 2 - ПАВ-стабилизатор

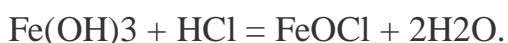
осадка и ухудшает условия дезагрегации. Следует отметить, что если пептизатором служит ПАВ, то для него отсутствует такое критическое значение концентрации и повышение содержания ПАВ не вредит пептизации.

С другой стороны, при постоянной концентрации электролита доля пептизированного осадка повышается до максимальной величины при определенном соотношении массы m' взятого осадка и концентрации электролита (рис. 26.4 б). Чрезмерное увеличение массы осадка, внесенного в раствор электролита, ухудшает условия пептизации, в результате чего величина Q уменьшается. Это можно объяснить тем, что имеющегося электролита недостаточно для создания эффективного ДЭС на частицах осадка, взятого в избытке.

Диссолюционная, или химическая, пептизация также применяется к осадкам, не имеющим ДЭС на своих частицах, в тех случаях, когда электролит-пептизатор отсутствует в готовом виде. В этом случае осадок на фильтре обрабатывают небольшой порцией реагента, растворяющего поверхностный слой зерен осадка, в результате образуется некоторое количество электролита, необходимого для пептизации остальной части осадка. Например, осадок $Fe(OH)_3$ может быть получен при стехиометрическом соотношении реагентов по реакции



Для образования электролита-пептизатора осадок $Fe(OH)_3$ следует обработать небольшим количеством раствора HCl . При этом протекает реакция

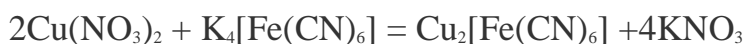


Образовавшийся оксохлорид Fe(III) FeOCl диссоциирует на ионы FeO⁺ и Cl⁻. Адсорбция FeO⁺ придает частицам отрицательный заряд, способствующий дезагрегации:



При этом способе пептизации важно, чтобы количество растворяющего реагента было очень малым, иначе может *раствориться весь осадок* и перейти в истинный молекулярно-ионный раствор.

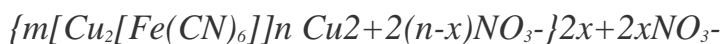
Пептизации путем промывания растворителем подвергают осадки, которые были получены в присутствии значительного избытка одного из реагентов. В этом случае на частицах осадка имеется двойной электрический слой, но он сильно сжат за счет высокой концентрации электролита. Сжатие диффузного слоя привело к коагуляции с последующим образованием осадка. Для восстановления сил электростатического отталкивания частиц и нормальной структуры ДЭС необходимо понизить концентрацию электролита в осадке. С этой целью осадок на фильтре промывают чистым растворителем или дисперсионной средой. Излишний избыток электролита вымывается, и через фильтр начинает проходить устойчивый золь. Например, формулу мицеллы золя Cu₂[Fe(CN)₆], полученного при значительном избытке соли меди по реакции:



до промывания осадка можно представить в виде



а после промывания осадка - в виде



Заряды (2x⁺) коллоидных частиц создают силы отталкивания между ними и способствуют переходу осадка в коллоидный раствор.

Явление пептизации имеет большое значение при переводе различных осадков в золи и даже является обычным способом приготовления некоторых золь (золи сульфидов, золь V₂O₅). Кроме того, процесс пептизации лежит в основе лечения ряда заболеваний: рассасывание атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, почечных и печеночных камней или тромбов кровеносных сосудов под действием антикоагулянтов и может быть достаточно эффективным при своевременном их введении (до наступления старения и рекристаллизации).

§ 26.3. Методы очистки коллоидных растворов

При получении коллоидных растворов тем или иным методом, особенно с помощью химических реакций, практически невозможно

точно предусмотреть необходимое количественное соотношение реагентов. По этой причине в образовавшихся золях может присутствовать чрезмерный избыток электролитов, что снижает устойчивость коллоидных растворов. Для получения высокоустойчивых систем и для изучения их свойств золи подвергают очистке, как от электролитов, так и от всевозможных других низкомолекулярных примесей. Аналогичным образом необходимо осуществлять очистку и лиофильных коллоидов (белков, биологических жидкостей, ферментов и т.д.).

Очистку коллоидных растворов можно проводить либо методом диализа, либо ультрафильтрацией. В основе всех методов лежит использование *мембран*, полупроницаемых перегородок, разделяющих различные среды. В зависимости от размера мембранных пор через нее могут проходить молекулы или частицы различной величины.

Диализ (разработан Грэмом) заключается в извлечении из дисперсных систем низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью мембраны, отделяющей коллоидный раствор от дисперсионной среды. При правильном подборе размера пор происходит диффузия через мембрану во внешний раствор только низкомолекулярных компонентов, частицы коллоидных размеров задерживаются во внутренней камере (рис. 26.5). Необходимый градиент концентраций поддерживается за счет постоянной смены внешнего раствора. Таким образом можно практически полностью удалить из коллоидного раствора примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. Диализ широко используется для очистки растворов белков и других ВМС от растворенных солей и т.д.

Недостатком метода является длительность процесса очистки (недели, месяцы).

Электродиализ - это процесс диализа, ускоренный путем применения электрического тока. Прибор для его осуществления называют электродиализатором (рис. 26.6). Простейший электродиализатор

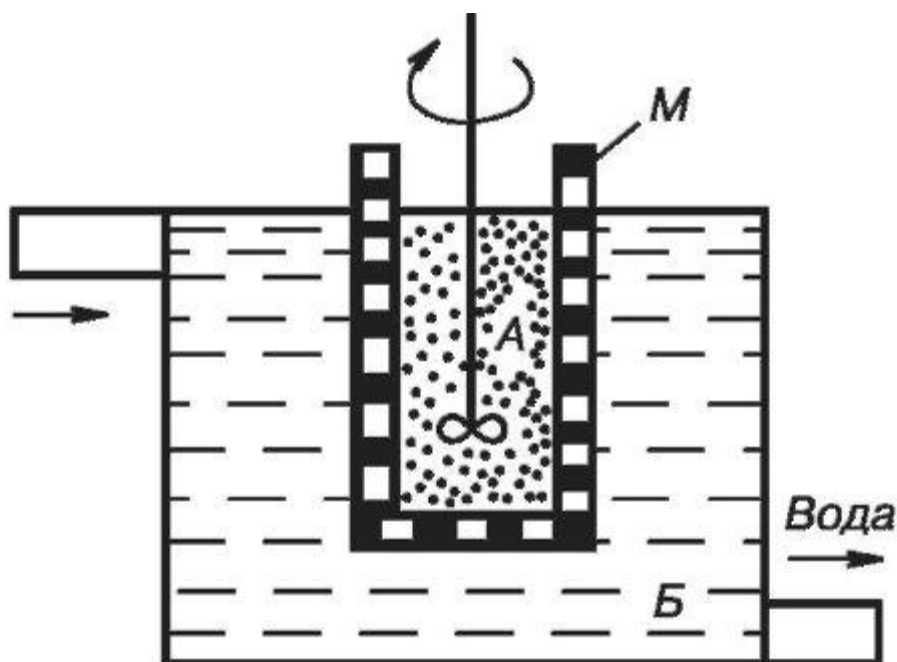


Рис.

26.5.Диализатор: А - коллоидный раствор, Б - растворитель (вода), М - мембрана

представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три камеры. В среднюю камеру наливают подлежащий очистке коллоидный раствор. В боковые камеры помещают электроды от источника постоянного тока и обеспечивают подвод и отвод растворителя (воды). Под действием электрического поля (с учетом электроосмотических свойств мембран) происходит перенос катионов из средней камеры в катодную камеру, анионов - в анодную. Раствор в средней камере может быть в течение короткого времени (минуты, часы) очищен от растворенных солей.

Компенсационный диализ и вивидиализ - методы, разработанные для исследования биологических жидкостей, представляющих собой коллоидные системы. Принцип метода компенсационного диализа состоит в том, что в диализаторе вместо чистого растворителя используют растворы определяемых низкомолекулярных веществ различной концентрации. Например, для определения не связанного с белками, т.е. свободного, сахара в сыворотке крови проводят ее диализ против изотонического солевого раствора, содержащего различные концентрации сахара. В том растворе, где концентрация сахара равна концентрации свободного сахара в сыворотке крови, в ходе диализа концентрация сахара не изменяется. Метод позволил выявить в крови присутствие глюкозы и мочевины в свободном состоянии.

К этому методу близок метод вивидиализа (вивидиффузии) для прижизненного определения в крови низкомолекулярных составных частей. Для проведения

анализа в концы перерезанного кровеносного сосуда вставляют стеклянные канюли, разветвленные части которых соединены между собой трубками из полупроницаемого материала, и всю систему помещают в сосуд, заполняемый физиологическим раствором соли или водой. Таким путем было найдено, что в крови помимо свободной глюкозы находятся свободные аминокислоты.

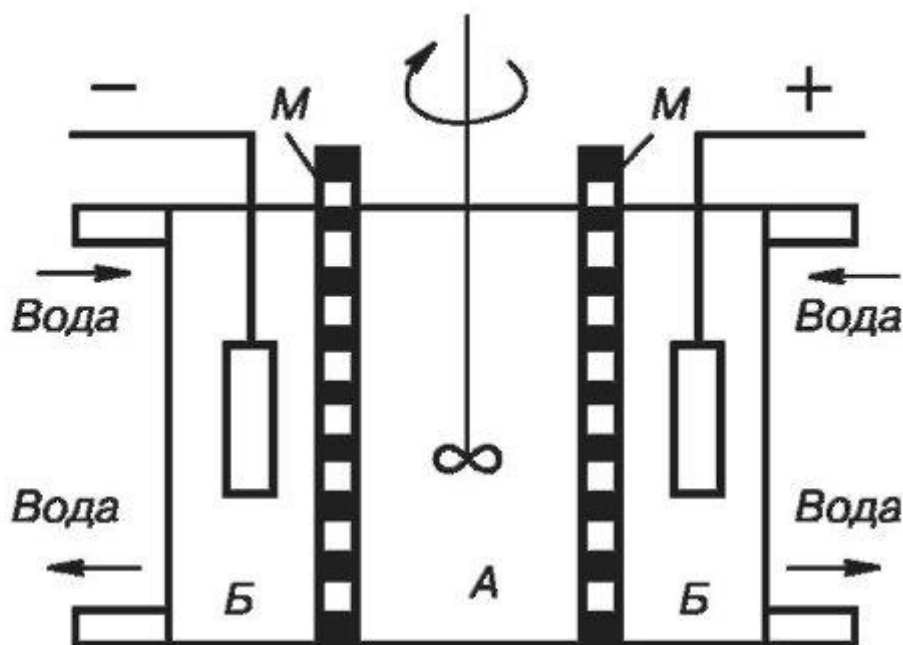


Рис.

26.6.Схема электродиализатора:

А - коллоидный раствор,

Б - растворитель (вода), М - мембрана

Принцип компенсационного вивидиализа был использован при создании аппарата, названного «искусственной почкой». В «искусственной почке», подключенной к системе кровообращения, кровь под действием пульсирующего насоса протекает в узком зазоре между мембранами, обладающими высокой рабочей площадью. Снаружи мембраны омываются физиологическим раствором. При пропускании крови между мембранами в физиологический раствор сравнительно быстро (3-4 часа) удаляются низкомолекулярные вещества и ионы. С помощью «искусственной почки» можно очищать кровь от продуктов обмена веществ, временно замещая функцию больной почки при таких показаниях, как острая почечная недостаточность в результате отравлений, при тяжелых ожогах и т.п.

Ультрафилтрация - фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с

низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. По существу ультрафильтрация является методом разделения и концентрирования дисперсных систем. В отличие от диализных мембран мембраны при ультрафильтрации задерживают частицы по принципу сита.

Для ускорения процесса ультрафильтрации ее проводят при перепаде давления по обе стороны мембраны: под разрежением (вакуумом) или под повышенным давлением. Вакуум создают откачиванием воздуха из

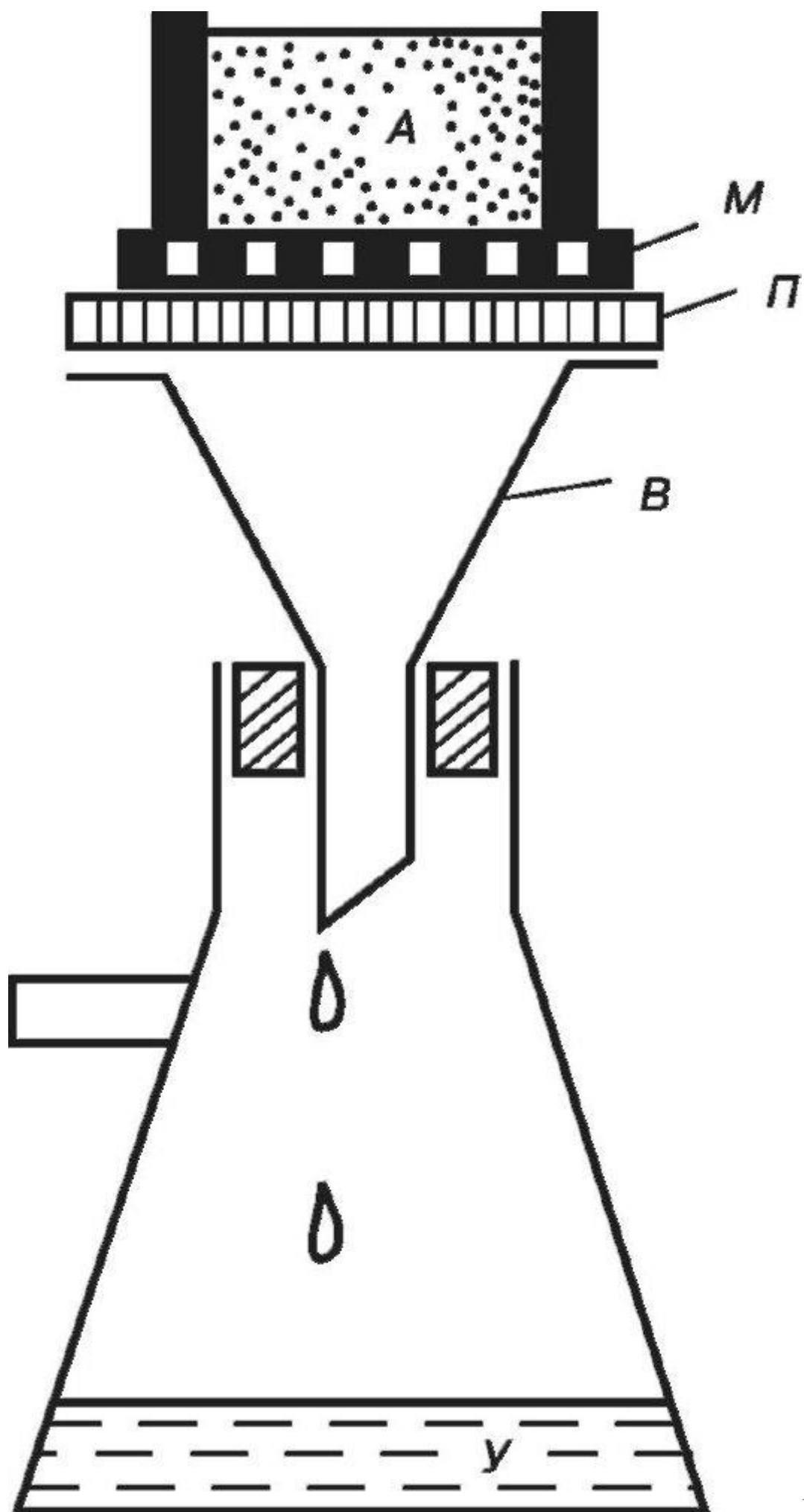


Рис.

26.7. Схема установки для ультрафильтрации:

А - коллоидный раствор; В - воронка; М - мембрана; П - пластина с отверстиями; У - ультрафильтрат

расположенного под фильтром сосуда, повышенное давление - нагнетанием воздуха в сосуд, расположенный над фильтром. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую пластинку (рис. 26.7).

Ультрафильтрация позволяет скорее отделить от коллоидного раствора электролиты и другие примеси (низкомолекулярные органические соединения), чем это происходит при диализе. На конечной стадии путем отсасывания дисперсионной среды можно сконцентрировать коллоидный раствор. При ультрафильтрации достигают высокой степени очистки дисперсной системы, периодически разбавляя последнюю водой. Ультрафильтрация может применяться в сочетании с электродиализом (электроультрафильтрация), благодаря чему значительно ускоряется удаление солей из коллоидного раствора.

При фильтрации растворов под давлением через мембраны с очень тонкими порами происходит задержка не только дисперсных частиц, но и растворенных молекул и ионов. В 60-е годы XX века, стало возможным создание такого давления над концентрированным раствором перед мембраной, которое превышало бы осмотическое и заставило растворитель (чаще всего воду) протекать в обратном направлении по отношению к осмосу, т.е. из концентрированного раствора в разбавленный. Такой процесс получил название *обратный осмос (гиперфильтрация)* и положил начало бурному развитию мембран - нанофильтрационных и обратноосмотических.

Мембранные процессы можно классифицировать по размерам задерживаемых частиц на типы, представленные в табл. 26.1.

При переходе от микрофильтрации к обратному осмосу размер пор мембраны уменьшается и, следовательно, уменьшается минимальный размер задерживаемых частиц. При этом, чем меньше размер пор мембраны, тем большее сопротивление она оказывает потоку и тем большее давление требуется обеспечить для процесса фильтрации. Как видно из таблицы, давление, необходимое для ультрафильтрации, значительно ниже давления, необходимого для нанофильтрации и обратного осмоса.

Применение мембраны с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно определить эти размеры. Так были найдены размеры некоторых вирусов и бактериофагов. В

биохимии часто определяют методом ультрафильтрации размеры белковых частиц, частиц ферментов и т.д. По диаметру пор ультрафильтра, начинающего задерживать вирусы, рассчитывают диаметр частиц (табл. 26.2).

Таким образом, ультрафильтрация является не только методом очистки коллоидных растворов, но может быть использована для целей

Таблица 26.1. Параметры мембран, используемых в ультрафильтрации

Фильтрационные мембраны	Размер пор, м	Примеры задерживающихся частиц	Давление, атм	Примеры мембран
Микрофильтрационные	10^{-6} – 10^{-7}	Мелкие взвеси	0,2–4	Фильтровальная бумага
Ультрафильтрационные	10^{-7} – 10^{-8}	Крупные органические молекулы (молекулярный вес больше 10 000), коллоидные частицы, бактерии и вирусы	2–10	Целлофан, пергамент, асбест, керамические фильтры, коллоидные мембраны ³
Нанофильтрационные	10^{-8} – 10^{-9}	Органические соединения с молекулярной массой выше 300, пропускают 15–90% солей в зависимости от структуры мембраны	10–50	Полиэлектrolитные мембраны из поливиниламина (ПВА) и поливинилсульфона (ПВС) на пористом твердом носителе.
Обратноосмотические	$< 10^{-9}$	Все бактерии и вирусы, большую часть растворенных солей и органических веществ (до 97–99%)	10–100	Ацетатцеллюлозные на твердом носителе, композитные мембраны с селективным полиамидным слоем

Таблица

26.2. Размеры некоторых вирусов, определенные методом ультрафильтрации

Название вирусов	Величина частиц (в мкм)
Ящура	10
Псевдобешенства	130
Гриппа	80-120
Энцефалита	28

дисперсионного анализа и препаративного разделения дисперсных систем.

Ультрафильтрация часто используется в комбинации с другими методами.

Например, *флокуляция* в комплексе с ультрафильтрацией поз-

³ (коллодий - 4% раствор нитроцеллюлозы в смеси спирта и эфира).

воляет перед ультрафильтрацией укрупнить небольшие органические молекулы (танины, гуминовые кислоты, фульвокислоты). В составе комплексов с

флоккулянтами эти соединения успешно задерживаются ультрафильтрационной мембраной.

Ультрафильтрация в совокупности с нанофильтрацией и обратным осмосом в фармацевтической промышленности используется как для очистки воды от примесей, так и собственно извлечения ферментов, антибиотиков и др.

§ 26.4. Некоторые свойства мембран для диализа и ультрафильтрации

Полупроницаемыми мембранами являются многие ткани живых организмов. Поэтому раньше в качестве полупроницаемых мембран применялись оболочки свиного и бычьего пузыря, плавательные пузыри рыб, кишки различных животных и др. Современная мембранная технология позволяет получать мембраны с широким спектром свойств.

Пористые полупроницаемые мембраны, применяемые для диализа, электродиализа, ультрафильтрации и осмометрии, как правило, не являются инертными чисто механическими «ситам» для растворенных или взвешенных частиц. Роль мембран значительно сложнее и определяется рядом их свойств. Так, проницаемость мембраны может быть обусловлена не столько наличием в ней пор и капилляров, сколько растворением переносимых через нее веществ в самом веществе мембраны. Такой механизм проницаемости называют *фазовым* или *гомогенным*. Особенно сильно этот механизм проницаемости проявляется в тонкопористых медленно фильтрующих материалах.

Еще одним свойством мембран является их способность заряжаться при контакте с жидкостями. Заряд мембраны возникает теми же путями, что и заряд любой твердой поверхности: либо в результате диссоциации вещества мембраны, либо за счет адсорбции ионов из раствора. В зависимости от природы материала мембрана может иметь положительный или отрицательный заряд. Отрицательно заряжающиеся мембраны распространены значительно больше, чем положительно заряжающиеся. К веществам, образующим отрицательно заряженные мембраны, относятся целлюлоза, пергамент, керамические материалы, асбест, коллодий. Положительно заряженные мембраны можно получить из дубленого желатина, кожи, специально обработанной бумаги. Следует иметь в виду, что заряд белковых мембран зависит от рН среды: при рН более низких, чем изоэлектрическая точка белка (§30.5), мембрана заряжена положительно, в среде более щелочной - отрицательно. Заряд мембран существенно влияет на скорость

диффузии ионов через них. Мембраны, положительно заряженные, хорошо проницаемы для анионов и мало проницаемы для катионов; и, наоборот, мембраны, имеющие отрицательный заряд, лучше проницаемы для катионов. В связи с этим для катодной и анодной камер электродиализатора целесообразно использовать мембраны из разных материалов. Катодную мембрану следует делать из отрицательно заряжающихся материалов, анодную - из положительно заряжающихся материалов. В таких мембранах изменяются числа переноса ионов, поэтому их называют электрохимически активными. Примером электрохимически активных мембран могут быть мембраны из ионообменных смол - катиониты в случае отрицательно заряженных, аниониты - положительных. Электрохимически активные мембраны имеют достаточно небольшой размер пор, сравнимый с толщиной образующегося в порах двойного электрического слоя. Электрохимической активностью обладают ткани живых организмов, являющиеся, по существу, полупроницаемыми мембранами. На этом свойстве тканей основан такой метод лечения, как ионофорез - введение лекарственных веществ в организм больного через кожу. Мембраны, не влияющие на числа переноса ионов, называют электрохимически неактивными. В производственных условиях они имеют наиболее широкое применение.

Вопросы для самопроверки

1. Какими методами получают коллоидные системы?
2. На чем основаны конденсационные методы получения коллоидных систем? Приведите примеры.
3. В чем сущность диспергационных методов получения коллоидных систем? Приведите примеры.
4. Что называют пептизацией? Какие способы пептизации применяют? Приведите примеры.
5. Чем вызвана необходимость очистки коллоидных систем?
6. Что такое диализ и ультрафильтрация? На каких явлениях основаны эти методы?
7. Что называют электродиализом? Каков механизм этого процесса? Приведите схему электродиализатора.
8. Какие мембраны называют электрохимически активными? Что значит катодная мембрана, анодная мембрана?

ГЛАВА 27. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§27.1. Лиофильные и лиофобные дисперсные системы. Виды устойчивости

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 (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем: *седиментационной* (кинетической) и *агрегативной*. Представления о седиментационной и агрегативной устойчивости согласно работам Б.В. Дерягина в настоящее время дополняют понятием о *фазовой* (конденсационной) устойчивости. Здесь имеются в виду структура и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы.

Проблемы устойчивости лежат в основе важнейшей задачи коллоидной химии - сохранения состояния дисперсной системы во времени.

Фазовая устойчивость подразумевает сохранение структуры и прочности частиц дисперсной фазы во времени. Так, в ряде случаев структура твердых дисперсных частиц в момент их образования отличается от таковой в состоянии равновесия. Например, при синтезе золь металлов, оксидов и гидроксидов частицы вначале аморфны (см. § 26.1). Далее в процессе старения происходит кристаллизация и за определенный период времени твердая фаза достигает термодинамически равновесной структуры - определенного типа кристаллической решетки. При комнатной температуре для частиц золя золота это время составляет несколько минут, для золя кремниевой кислоты - около двух лет.

Седиментационная устойчивость - это устойчивость по отношению к силе тяжести, она позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т.е. противостоять действию силы тяжести и

процессам оседания или всплывания частиц. Нарушение седиментационной устойчивости может быть вызвано:

1. Седиментацией или всплыванием грубодисперсных частиц. Если плотность дисперсионной среды превышает плотность дисперсной фазы, то наблюдается всплывание частиц (образование «сливок» в эмульсиях), в противном случае идет оседание частиц (осадки в суспензиях). Высокая

дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении являются основными условиями сохранения этого вида устойчивости. Так, для дисперсии частиц кварца в воде, имеющих размер $\sim 1,4 \cdot 10^{-7}$ м, расчетная скорость седиментации составляет около 1 мм/сутки. При этом устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие (см. §23.4), соответствующее седиментационной устойчивости.

2. Оствальдовским созреванием - «поеданием» мелких частиц крупными.

Эффект имеет своим основанием эффект Томсона, в силу которого давление насыщенного пара над мелкими частицами больше, чем над крупными.

3. Потерей агрегативной устойчивости в результате объединения частиц. Так, крупные агрегаты твердых частиц создают рыхлый, легко фильтрующийся осадок.

Седиментационной устойчивости способствуют повышение вязкости среды и температуры.

Агрегативная устойчивость дисперсных систем - это способность противостоять агрегации частиц. При потере агрегативной устойчивости может наблюдаться *коагуляция* или *коалесценция*.

Коагуляция - процесс слипания частиц, образования более крупных агрегатов с потерей седиментационной и фазовой устойчивости и последующим разделением фаз - разрушением дисперсной системы. *Коалесценция* - слияние капелек дисперсной фазы.

По отношению к агрегативной устойчивости дисперсные системы делят на два класса:

1) Термодинамически устойчивые, или *лиофильные* коллоиды, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМС и т.п.). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$), диспергирование идет самопроизвольно. В лиофильных дисперсных системах благодаря интенсивному взаимодействию фаз наблюдается незначительное значение поверхностного натяжения σ и образуется развитая сольватная оболочка. Как правило, коагуляция вызывается десольватирующими агентами, а агрегативная устойчивость таких систем тем выше, чем больше сольватные оболочки. 2) Термодинамически неустойчивые, или *лиофобные*, системы (большинство зелей, суспензий, эмульсий). Для них $\Delta G > 0$, поэтому при образовании таких

дисперсных систем затрачивается внешняя (механическая, химическая и др.) работа. Следует отметить, что лиофобным системам в той или иной мере присуще межфазное взаимодействие (лиофилизация). Такие системы характеризуются значительной величиной σ .

Леофильные системы принципиально термодинамически устойчивы к процессам агрегации (коагуляции), в то время как лиофобные системы термодинамически неустойчивы.

§27.2. Агрегация и устойчивость гидрофобных золей

В гидрофобных дисперсных системах большая поверхность раздела связана с наличием значительного количества свободной поверхностной энергии, которая при уменьшении степени дисперсности (при коагуляции или коалесценции) стремится достигнуть наименьшего значения. Однако, несмотря на термодинамическую неустойчивость, многие гидрофобные коллоиды могут быть устойчивыми кинетически, т.е. не изменяться в течение длительного времени. Следует полагать, что наряду с ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между частицами в таких системах существуют и силы отталкивания или иные эффекты, экранирующие притяжение. То есть устойчивость таких систем обусловлена специальными методами стабилизации. Только при таких условиях возможно получение и использование многих ценных материалов, продуктов и других изделий, в частности лекарственных препаратов, аэрозольных средств и т.д.

При отсутствии стабилизатора в результате потери агрегативной устойчивости возникают *коагуляты* - образования различной структуры - относительно плотные, творожистые, волокнистые, кристаллоподобные, гелеобразные и т.д. *Конденсационно устойчивые системы* образуют непрочные агрегаты (флокулы) или рыхлые осадки, в которых частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые в течение длительного времени. Этому способствуют прослойки дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы. Агрегаты с такой структурой при соответствующих условиях могут снова распадаться на отдельные частицы, т.е. подвергаться *пептизации*.

Конденсационно неустойчивые системы характеризуются образованием агрегатов с прочной структурой. К этому приводят непосредственные фазовые

контакты частиц друг с другом, процессы кристаллизации, срастания частиц и т.п. Агрегация в этом случае носит необратимый характер.

§27.3. Факторы устойчивости дисперсных систем

Агрегативная устойчивость дисперсных систем отличается своим многообразием. Одни системы могут существовать секунды после их образования, другие очень долговечны. Для придания стабильности гидрофобным системам, отличающихся слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой, необходимо присутствие тех или иных факторов устойчивости.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяют на *термодинамические* и *кинетические*.

К термодинамическим факторам относят те, которые способствуют снижению поверхностного натяжения:

- 1) *электростатический* - способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении потенциала поверхности частиц (φ) и особенно электрокинетического (ζ) потенциала;
- 2) *адсорбционно-сольватный* - приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела. При адсорбции стабилизатора, например ПАВ, создаются адсорбционно-сольватные слои, поскольку за счет определенной ориентации молекул ПАВ, обращенных в сторону жидкости лиофильной частью, наблюдается их сольватация и лиофилизация поверхности твердой фазы (рис. 27.1). В обоих случаях наблюдается значительное снижение поверхностного натяжения.
- 3) *энтропийный* - является дополнительным к двум первым факторам и действует в высокодисперсных системах, частицы дисперсной фазы которых участвуют в броуновском движении; способствует рав-

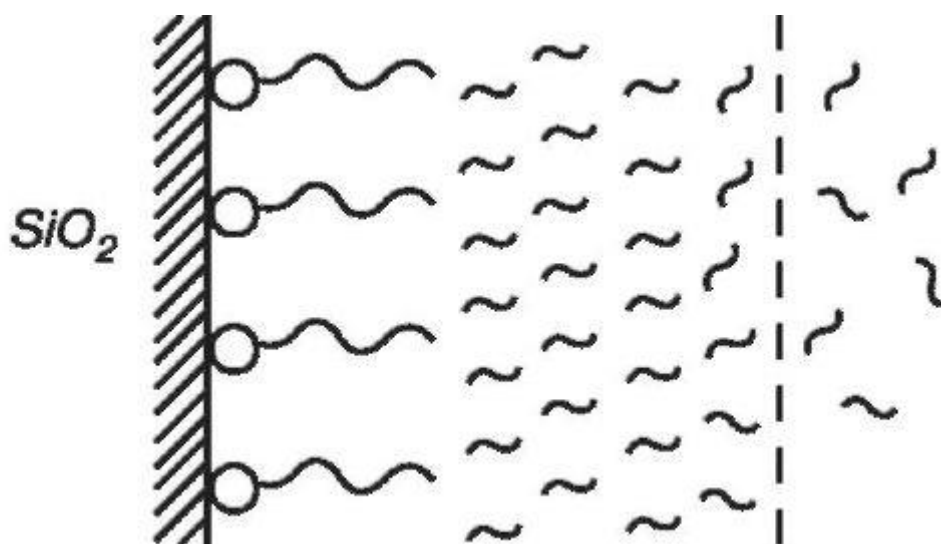


Рис.

27.1. Схема адсорбционно-сольватного слоя

номерному распределению частиц по объему системы.

Кинетические факторы, снижающие скорость коагуляции, обусловлены в основном гидродинамическими свойствами дисперсионной среды: замедлением сближения частиц и разрушением прослоек различной природы при их сближении. К ним относятся:

1) *структурно-механический* - связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению. В этом смысле можно оценивать также и роль ДЭС и адсорбционно-сольватных слоев.

2) *гидродинамический* - снижает скорость агрегации при изменении вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обуславливается одновременным действием нескольких факторов. При этом основную роль играют два фактора агрегативной устойчивости: электростатический барьер, создаваемый силами отталкивания, и адсорбционно-сольватный барьер, окружающий частицу и препятствующий ее сближению с другими частицами. Оба этих фактора не только доминируют в стабилизации системы, но и часто усиливают друг друга, поскольку адсорбция электролитов во многом способствует дальнейшей адсорбции стабилизаторов и развитию сольватных (гидратных) оболочек.

§27.4. Теории устойчивости и коагуляции

Существует огромное множество причин, вызывающих коагуляцию гидрофобных коллоидов. Это могут быть резкие изменения температуры, механическое перемешивание, введение химических реагентов, воздействие электромагнитных полей, различных излучений и т.д. Во всех случаях происходит воздействие на различные факторы агрегативной устойчивости. Однако наиболее существенное влияние оказывает введение *электролитов*. Как было отмечено еще в работах Гарди (1900), агрегативная устойчивость зелей в значительной мере связана с их зарядом: чем больше заряд частиц, тем выше устойчивость, чем ближе к изоэлектрической точке, тем лучше протекает коагуляция. Поэтому влияние электролита на коагуляцию естественно связать с его воздействием на структуру двойного электрического слоя (см. §25.2).

В ходе развития представлений об устойчивости и механизмах коагуляции гидрофобных коллоидов *растворами электролитов* возникло много теорий, которые пытались объяснить три вопроса:

- 1) Почему коагуляция наступает при определенной концентрации электролита-коагулятора.
- 2) Почему при этом основную роль играет концентрация иона, несущего заряд, противоположный заряду частицы.
- 3) Почему влияние заряда иона-коагулятора подчиняется закономерности, выраженной правилом Шульце-Гарди.

Все теории коагуляции можно подразделить на *адсорбционные* и *электростатические*.

Адсорбционная теория коагуляции Г. Фрейндлиха исходит из предположения, что при коагуляции зелей ионы-коагуляторы адсорбируются коллоидными частицами в соответствии с изотермой адсорбции $A = Kc^{1/n}$. При этом Фрейндлих считал, что коагуляция наступает при одинаковом понижении ζ -потенциала, которое достигается при адсорбции эквивалентных количеств различных ионов.

Адсорбционная теория коагуляции объясняла снижение ζ -потенциала до критического значения уменьшением числа зарядов потенциалобразующих ионов вследствие нейтрализации их адсорбирующимися ионами-коагуляторами. Однако дальнейшие исследования показали, что эта теория имеет ограниченное применение, так как далеко не всегда наблюдались эквивалентность адсорбции разных электролитов и совпадение изотерм адсорбции различных ионов. Кроме

того, во многих случаях коагуляция связана с изменениями лишь в диффузном слое, а заряд в слое потенциалобразующих ионов остается постоянным.

Электростатическая теория коагуляции Г. Мюллера в отличие от адсорбционной теории исходила из того, что введение электролита в золь не изменяет общего заряда в двойном слое частицы, а вызывает сжатие диффузного слоя. Уменьшение толщины ионной атмосферы приводит к снижению ζ -потенциала, которое может быть вычислено на основе теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Вследствие снижения ζ -потенциала уменьшается стабильность золя.

Теория Мюллера не учитывала адсорбцию введенных ионов и их вхождение в структуру двойного слоя.

Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО.

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была создана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (1937), Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория 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. Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения и энергии отталкивания. Преобладание энергии отталкивания приводит к устойчивости системы, наблюдается положительное расклинивающее давление. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. коагуляцию за счет создания отрицательного расклинивающего давления. Согласно современным представлениям, составляющие расклинивающего давления имеют различную природу:

- а) электростатическую, обусловленную взаимным перекрыванием ДЭС;
- б) адсорбционную, связанную с адсорбцией молекул стабилизатора;
- в) структурную, возникающей при образовании граничных слоев растворителя и обуславливающей создание адсорбционно-сольватного барьера в лиофильных системах;
- г) молекулярную, обусловленную ван-дер-ваальсовыми силами притяжения.

Если первые три составляющие вносят положительный вклад в расклинивающее давление, то молекулярная (при взаимодействии частиц одинаковой природы) имеет отрицательное значение. Имея возможность

рассчитать все виды составляющих, можно оценить суммарную энергию взаимодействия.

Расклинивающее давление проявляется в энергии взаимодействия между частицами, которая изменяется по мере их сближения. Данную зависимость можно представить графически (рис. 27.2). На оси абсцисс откладывают расстояние между частицами (h). Энергию отталкивания принимают за положительную и откладывают на оси ординат вверх от начала координат ($U_{отт}$). Изменение этой энергии с расстоянием выражает кривая 1. Энергия отталкивания в классическом варианте теории ДЛФО для типично гидрофобных коллоидов обусловлена только электростатическими силами. Энергию притяжения, как отрицательную, откладывают вниз от оси абсцисс (U). Ее зависимость от расстояния

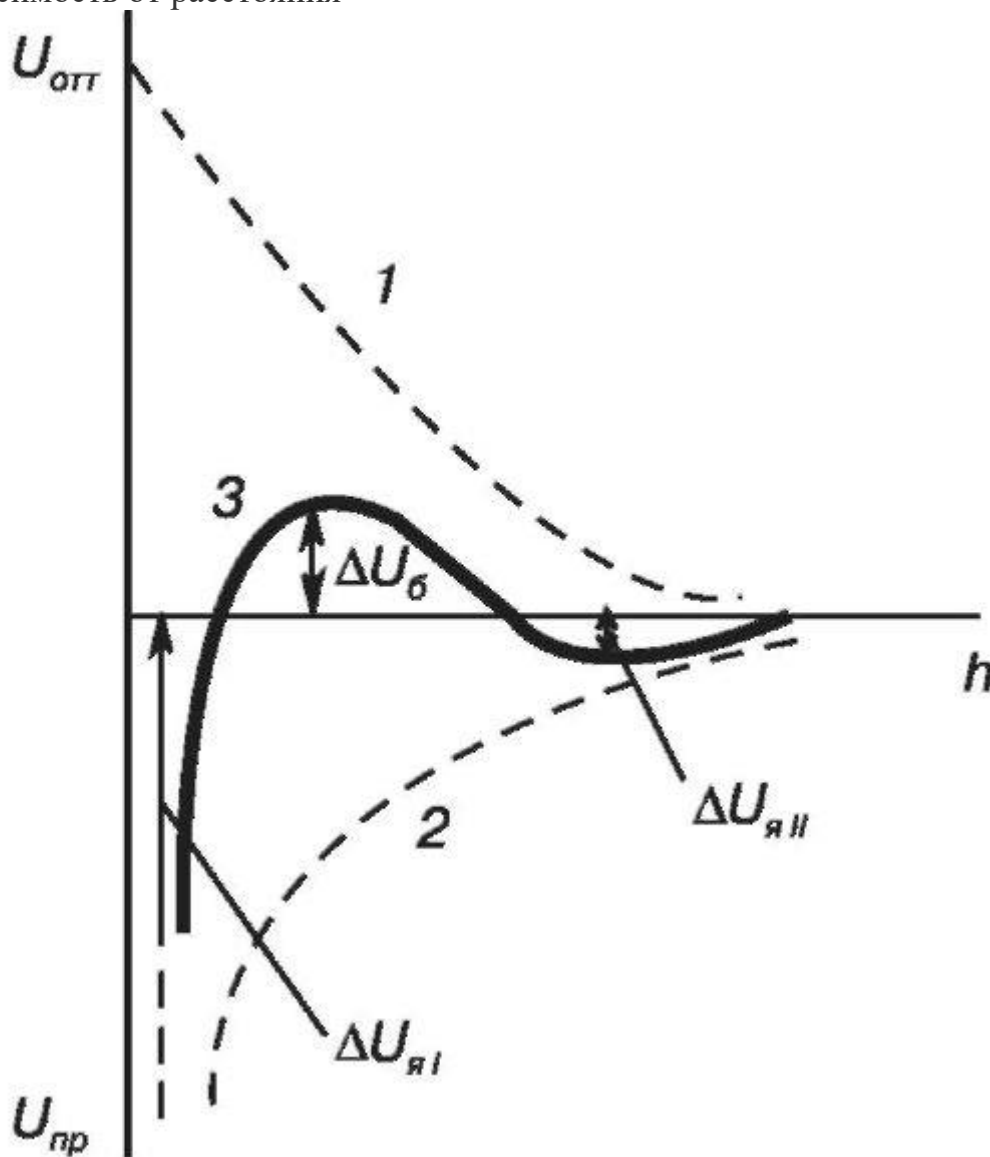


Рис.

27.2. Потенциальные кривые взаимодействия двух частиц:

1 - энергия отталкивания, 2 - энергия притяжения, 3 - результирующая кривая

выражает кривая 2. Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением энергии отталкивания $U_{отт}$ и энергии притяжения $U_{пр}$:

$$U = U_{отт} + U_{пр} = Be^{-\frac{h}{\delta}} - \frac{A}{h^2} \quad (27.1)$$

где B - множитель, зависящий от значений электрических потенциалов ДЭС, свойств среды, температуры; e - основание натурального логарифма; δ - толщина диффузного слоя; h - расстояние между частицами; A - константа молекулярных сил притяжения.

Природа сил притяжения и сил отталкивания различна, поэтому зависимости энергии притяжения и энергии отталкивания от расстояния имеют разный характер. Энергия притяжения, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса, изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами.

Силы отталкивания, имеющие электростатический характер, проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются. Энергия отталкивания убывает с расстоянием по экспоненциальному закону. Кроме того, кривая энергии отталкивания очень сильно изменяется в зависимости от структуры ДЭС, величины ζ -потенциала.

Так как слагаемые расклинивающего давления имеют разные знаки ($U_{отт} > 0$, $U_{пр} < 0$), то знак суммарного расклинивающего давления зависит от преобладания какого-то из взаимодействий.

Для определения состояния данной системы проводят вычисление суммарной энергии на различных расстояниях h путем алгебраического сложения ординат кривых 1 и 2. По данным расчетов строят результирующую кривую потенциальной энергии системы (рис. 27.2, кривая 3).

Анализ результирующей потенциальной кривой позволяет выделить на ней следующие характерные участки: в области малых расстояний на кривой имеется глубокий первичный минимум (потенциальная яма $\Delta U_{ял}$), что указывает на значительное преобладание энергии притяжения. В области больших расстояний также может быть некоторое превосходство энергии

притяжения, что отражается вторичным неглубоким минимумом (вторая потенциальная яма $\Delta U_{\text{пл}}$). В области средних расстояний на кривой имеется максимум, и если он расположен над осью абсцисс, то появляется потенциальный энергетический барьер сил отталкивания ΔU_6 . Величина ΔU_6 тесно связана с агрегативной устойчивостью системы. Частицы дисперсной фазы обладают определенной кинетической энергией (kT), за счет которой они могут сближаться на то или другое расстояние. В зависимости от высоты энергетического барьера и глубины потенциальных ям различают три наиболее характерных вида потенциальных кривых, отвечающих определенным состояниям устойчивости дисперсных систем: 1. Высокий энергетический барьер ($\Delta U_6 \gg kT$) и отсутствие или неглубокий вторичный минимум ($\Delta U_{\text{пл}} \leq kT$) означают, что частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. В этом случае система агрегативно устойчива (рис. 27.3 а).

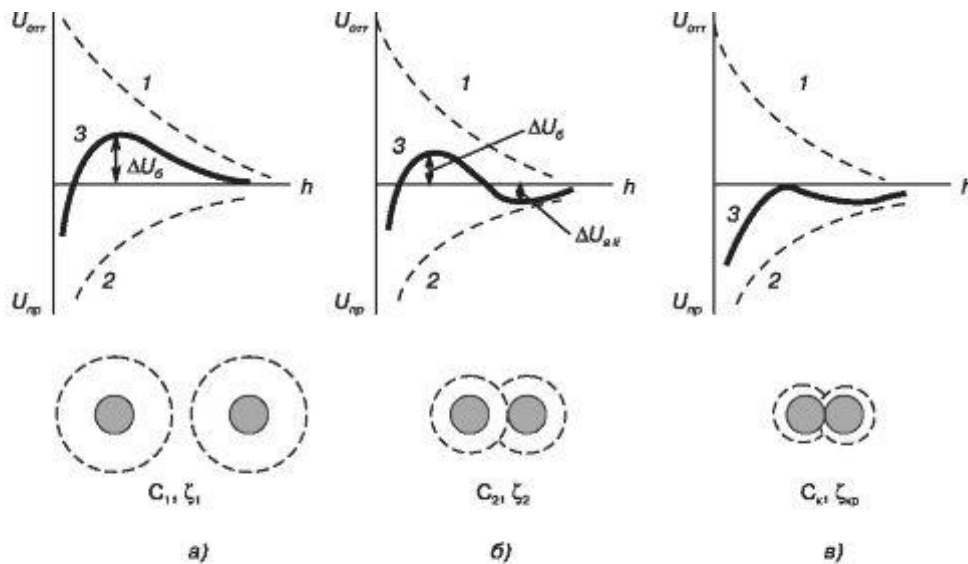


Рис. 27.3. Потенциальные кривые взаимодействия частиц: а — агрегативно устойчивая система; б — коагуляция во вторичном энергетическом минимуме; в — коагуляция при достижении порога быстрой коагуляции (c_c); $c_1 < c_2 < c_c$, $\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_{кв}$

2. При умеренно глубоком вторичном минимуме ($\Delta U_{\text{пл}} \gg kT$) и наличии заметного энергетического барьера [$\Delta U_6 = (5-10)kT$] имеет место дальнейшее взаимодействие двух частиц, при котором частицы не могут разойтись (их удерживают силы притяжения) и не могут приблизиться вплотную, так как этому препятствуют силы отталкивания (рис. 27.3 б). При таких условиях в концентрированных дисперсиях образуются структурированные системы - *гели*, в которых, однако, сохраняются прослойки среды между частицами, достигающие несколько десятков нм (рис. 27.4). Образующиеся гели представляют собой периодические коллоидные структуры (ПКС), имеющие квазикристаллическое строение.

Поскольку частицы разделены прослойками среды, то возможна обратимая коагуляция, т.е. система может быть *пептизирована*. Гели, сохраняющие прослойки среды, способны к проявлению *тиксотропных* свойств (§30.7).

3. При практическом отсутствии энергетического барьера и неглубоком вторичном минимуме, когда на всех расстояниях преобладают силы притяжения, броуновское движение может сблизить частицы до таких малых расстояний, что они попадут в первую потенциальную яму, притом частицы вступают в ближнее взаимодействие, т.е. непосредственно соприкасаются, и происходит элементарный акт коагуляции (рис. 27.3 в). Коагуляция в первичном минимуме, как правило, необратима.

Приведенные закономерности хорошо согласуются с поведением гидрофобных зольей и корректно объясняют влияние электролитов на коагуляцию. Если частицы золя имеют высокий электрический потен-

циал и достаточной толщины диффузный слой (большой ζ -потенциал), то при перекрывании ДЭС двух частиц энергия электростатического отталкивания преобладает над энергией межмолекулярного притяжения. Возникает энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц. Сбли-

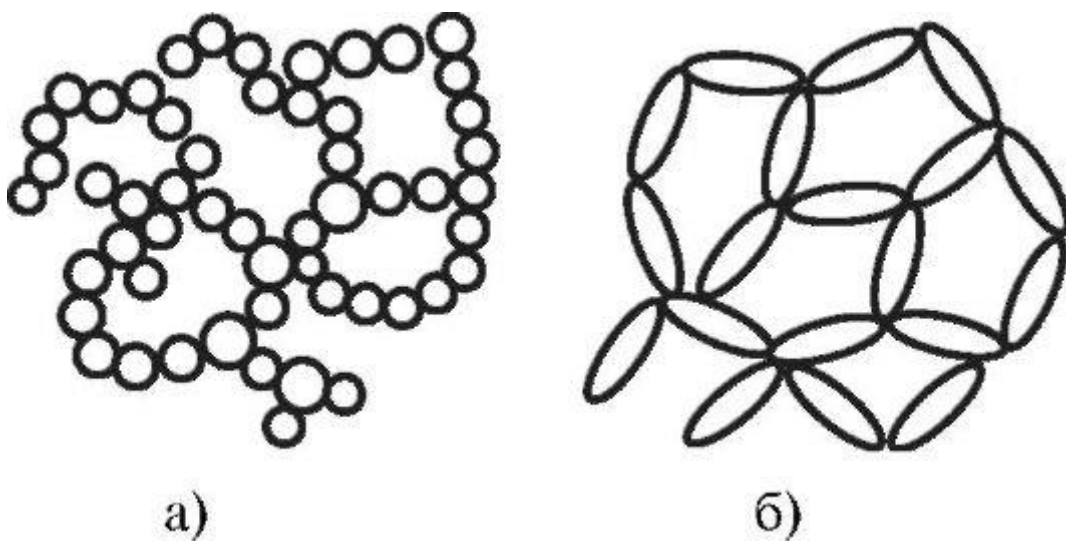


Рис.

27.4.Схема пространственной сетки геля: а - из сферических частиц; б - из удлинненны частиц

звившиеся частицы вновь отдаляются друг от друга. Следовательно, система является агрегативно устойчивой (см. рис. 27.3 а). Сжатие диффузного слоя, например при добавлении электролитов, приводит к уменьшению величины ζ -потенциала, снижению сил электростатического отталкивания и, как следствие, понижению величины потенциального барьера и углублению потенциальных ям (рис. 27.3 б). При определенном значении ζ -потенциала и концентрации

электролита наблюдается полное исчезновение потенциального барьера ($\Delta U_{\sigma} = 0$). В таком состоянии дисперсной системы все столкновения частиц эффективны и наблюдается *быстрая коагуляция* (рис. 27.3 в).

Минимальная концентрация электролита, при которой начинается быстрая коагуляция, называется *порогом быстрой коагуляции* (c_k), а величина ζ -потенциала, соответствующая c_k , - *критическим ζ -потенциалом* или $\zeta_{кр}$.

Характерно, что, согласно теории ДЛФО, быстрая коагуляция наступает не при отсутствии заряда на поверхности частиц, как считалось ранее, а при некотором критическом значении ζ -потенциала.

Рассмотренный вариант теории ДЛФО не учитывает ряда факторов, в частности размера сближающихся частиц. Анализ влияния размера сферических частиц на энергетические кривые показывает, что чем больше радиус частиц, тем выше потенциальный барьер ΔU_{σ} , но и глубже дальняя потенциальная яма ΔU_{σ} . Это подтверждается тем важным фактом, что в грубодисперсных системах (пасты и т.д.) особенно характерна агрегация при сохранении прослоек жидкости.

Подход к рассмотрению устойчивости системы через энергетические кривые и расклинивающее давление, предложенные в теории ДЛФО, является универсальным. Естественно, что дисперсная система агрегативно устойчива только при высоком энергетическом барьере сил отталкивания. Поэтому все те факторы, которые снижают величину энергетического барьера ΔU_{σ} , неизбежно понижают агрегативную устойчивость системы.

§27.5. Скорость коагуляции

При коагуляции изменяются физико-химические свойства систем: появляется мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости, изменяется характер кривых седиментации и т.д. На изменении физико-химических свойств

основаны методы наблюдения и изучения процесса коагуляции. Наиболее информативным методом изучения коагуляции является метод непосредственного счета количества частиц в единице объема, проводимый с помощью поточного ультрамикроскопа.

Скорость коагуляции. Медленная и быстрая коагуляция. Ход коагуляции в зависимости от концентрации коагулирующего электролита можно подразделить на две стадии (рис. 27.5): *медленную* и *быструю*. При медленной коагуляции изменение концентрации коагулирующего электролита

сопровождается резким изменением скорости медленной коагуляции. В области быстрой коагуляции увеличение концентрации коагулирующего электролита не вызывает изменения скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения. Концентрацию электролита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, является *порогом быстрой коагуляции* c_k .

Быстрая коагуляция начинается при полном исчезновении потенциального барьера (рис. 27.3 в, $= 0$). В этом случае все столкновения частиц являются эффективными, скорость коагуляции становится максимальной и постоянной (область III на рис. 27.5), а вычисления скорости коагуляции несколько упрощаются, поскольку сводятся к подсчету числа столкновений. Если $\Delta U\sigma$ несколько выше нуля, в системе протекает медленная коагуляция (область II на рис. 27.5). Естественно, что столкновения эффективны только в том случае, если энергия сталкивающихся частиц превышает величину потенциального барьера. Поскольку с ростом концентрации электролита высота барьера снижается и доля эффективных соударений увеличивается, то растет и скорость медленной коагуляции.

Кинетика медленной коагуляции развита в работах Н.А. Фукса (1934). Помимо учета эффективности соударений им было введено понятие *коэффициента замедления* или

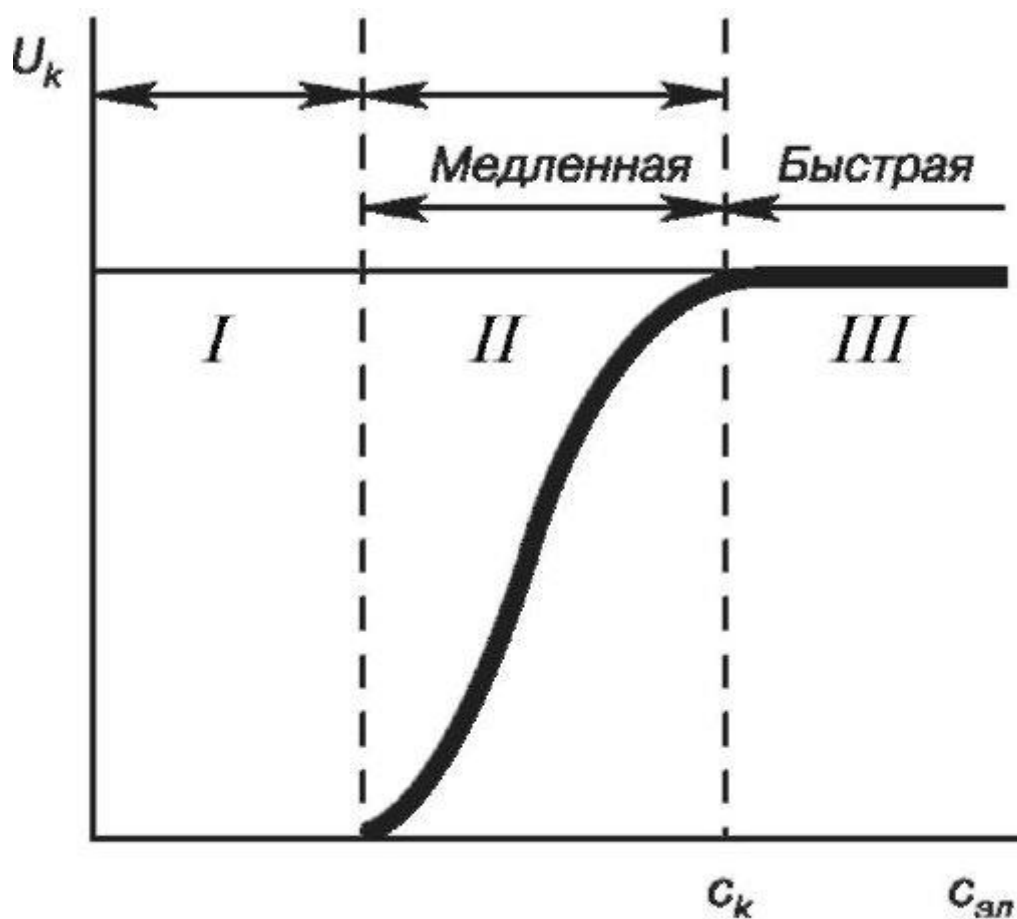


Рис.

27.5. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

фактора устойчивости W , учитывающего, во сколько раз скорость медленной коагуляции ниже, чем скорость быстрой. Фуксом показано, что коагуляция резко замедляется с ростом величины энергетического барьера $\Delta U\sigma$, увеличением толщины диффузного слоя и уменьшением радиуса частиц. Если же $\Delta U\sigma$ много больше kT , то скорость коагуляции близка к нулю и система может быть агрегативно устойчивой. Согласно теории ДЛФО эта ситуация соответствует низкой концентрации электролита (область I на рис. 27.5) и энергетической кривой на рис. 27.3 а.

Кинетика быстрой коагуляции разработана М. Смолуховским (1916).

Рассматривая коагуляцию как бинарную реакцию второго порядка, можно написать следующее выражение для скорости реакции:

$$V = -\frac{dv}{dt} = K_6 v^2 \quad (27.2)$$

где V -

скорость коагуляции; v - частичная концентрация; K_6 - константа скорости реакции; t - время. Поскольку сближение частиц на достаточно близкие расстояния обусловлено броуновским движением, константа скорости

выражается через коэффициент диффузии $K_6 = 4\pi lD$ (D - коэффициент диффузии, l - расстояние между центрами частиц, равное их удвоенному радиусу).

При расчетах следует учитывать, что начиная с некоторого момента происходит столкновение не только одиночных частиц, но и уже образовавшихся агрегатов-двойников, тройников и т.д. Смолуховский получил уравнения для расчета числа частиц, скоагулировавшихся или оставшихся в золе к определенному моменту времени. Так, число частиц, оставшихся ко времени t , составляет:

$$v_i = v_0 \frac{\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{t_{1/2}}\right)^{i+1}} \quad (27.3)$$

где v_0 - первоначальное число частиц; i - порядок частиц (одиночные, двойники, тройники и т.д.); t - время от начала коагуляции; $t_{1/2}$ - время половинной коагуляции, в течение которого число частиц уменьшается в два раза ($v_0/2$).

Суммарное число частиц всех порядков $\sum v_i$ ко времени t дается уравнениями:

$$\sum v_i = \frac{v_0}{1 + t/t_{1/2}} \quad \text{или} \quad \sum v_i = \frac{v_0}{1 + K_6 v_0 t} \quad (27.4)$$

Из выражений следует, во-первых, что при $t = t_{1/2}$ $\sum v_i = v_0/2$, во-вторых, что K_6 и $t_{1/2}$ связаны между собой соотношением:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_6 v_0} \quad (27.5)$$

Учитывая эффективность всех соударений, теория дает для константы скорости быстрой коагуляции простую формулу:

$$K_6 = \frac{4kT}{3\eta} \quad (27.6)$$

где η - вязкость среды; k - константа Больцмана. Таким образом, K_6 скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры и вязкости дисперсионной среды.

Дальнейшее развитие теории быстрой коагуляции связано с учетом дополнительных факторов, влияющих на скорость коагуляции, например, выяснилось, что для анизометричных частиц скорость коагуляции гораздо больше, чем для сферических, поскольку увеличивается частота столкновений при броуновском движении. Значительное развитие теория быстрой коагуляции получила в работах российских ученых, в частности В.М. Муллера, рассматривающего обратимую коагуляцию, т.е. возможность распада

образовавшихся агрегатов в процессе быстрой коагуляции, не только в первичном, но и в достаточно глубоком вторичном минимуме.

§27.6. Закономерности коагуляции гидрофобных золей под действием электролитов

Данные, полученные с помощью визуальных методов определения порога коагуляции (c_k), зависят от ряда условий: от времени и метода наблюдения, от концентрации исследуемого золя и т.д. Поэтому при представлении результатов необходимо указывать условия, в которых они получены.

Пороги коагуляции для типично гидрофобных золей как правило находятся в пределах 10^{-4} - 10^{-2} моль/л. Величину, обратную порогу коагуляции, называют *коагулирующей способностью* и обозначают

V_k ($V_k = 1/c_k$). Коагулирующая способность выражает объем золя, скоагулированный 1 моль иона-коагулятора.

Правило Шульце-Гарди. Наблюдения Г. Шульце (1882) показали, что коагулирующей способностью обладает один из ионов добавляемого электролита (ион-коагулятор). Коагулирующая способность иона-коагулятора возрастает с *увеличением его заряда* (правило Шульце). Несколько позже М. Гарди (1900) нашел, что заряд коагулирующего иона всегда противоположен заряду коллоидной частицы (правило Гарди). Для золя с положительно заряженными частицами ионы-коагуляторы - анионы, для золя с отрицательно заряженными частицами - катионы.

Закономерности, найденные Шульце и Гарди и подтвержденные многочисленными исследователями, известны как *правило Шульце-Гарди*:

Коагулирующим действием обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора (правило значности).

Правило Шульце-Гарди на основании опытных данных дает для 1-, 2- и 3-х зарядных противоионов соотношение (ряд Шульце-Гарди)

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 500 : 25 : 1 \quad (27.7)$$

Это правило находит свое объяснение при анализе зависимости ζ - потенциалов от концентрации добавляемых электролитов (рис. 25.3). Если обозначить на данном графике значение критического ζ -потенциала ($\xi_{кр}$), то соответствующие

ему концентрации электролита являются фактически порогами коагуляции c_k . Они будут тем меньше, чем выше заряд противоиона (рис. 27.6).

Правило Шульце-Гарди получило свое подтверждение при разработке теории ДЛФО. Б.В. Дерягин и Л.Д. Ландау показали, что энергетический барьер между коллоидными частицами исчезает ($\Delta U_\sigma = 00$ при достижении критической концентрации (c_k), которая обратно пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулятора (*закон 6-й степени*):

$$c_k = \frac{const}{z^6} \quad (27.8)$$

Таким образом, для порогов коагуляции типично лиофобных зольей имеем:

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 729 : 64 : 1 \quad (27.9)$$

Дальнейшая разработка теории ДЛФО, учитывающая коагуляцию во вторичном минимуме, дает также показатель степени 2,5. Количественное отличие экспериментально найденных рядов Шульце-Гарди от теоретического значения может быть связано с различными факторами, в частности степенью лиофилизации частиц, специфической адсорбцией ионов электролита и т.д.

Следует отметить, что из правила Шульце-Гарди существуют исключения, обусловленные также химическим взаимодействием ионов с поверхностью, специфической адсорбцией многозарядных ионов. Особым случаем является коагуляция под действием сложных органических ионов (алкалоиды, красители), проявляющих коагулирующее действие вне связи с валентностью. Причем часто органические ионы оказывают большее коагулирующее действие, чем соответствующие им по валентности ионы неорганических соединений. В ряде случаев такое отличие обусловлено особым механизмом коагуляции - *флокуляцией*.

Влияние электролитов на ϕ - и ζ -потенциалы. Механизм коагуляции. Поскольку устойчивость лиофобных коллоидов в большинстве случаев изменяется параллельно с изменением ζ -потенциала, следовательно, величина ζ -потенциала представляет собой важнейший электростатический фактор стабилизации данной дисперсной системы.

Согласно теории ДЛФО, при быстрой коагуляции коллоидных систем электролитами возможны два основных механизма:

1) *концентрационная коагуляция*, при которой потеря устойчивости коллоидов вызывается сжатием диффузной части двойного электрического слоя при постоянном φ -потенциале поверхности;

2) *нейтрализационная коагуляция*, происходящая в результате снижения поверхностного φ -потенциала, и, как следствие, ζ -потенциала частиц.

Тип коагуляции зависит как от свойств коллоида, так и от характера прибавляемых электролитов.

Концентрационная коагуляция. Наблюдается в золях с высоким φ -потенциалом частиц при увеличении концентрации электролита, точнее, ионной силы раствора. Этот механизм коагуляции осуществляется при действии *индифферентных* электролитов, не способных к специфической адсорбции. Добавление таких электролитов не изменяет величину φ -потенциала во внутренней обкладке двойного слоя. В этом случае одновременно с ионным обменом наблюдается электростатический эффект сжатия двойного электрического слоя и связанное с ним умень-

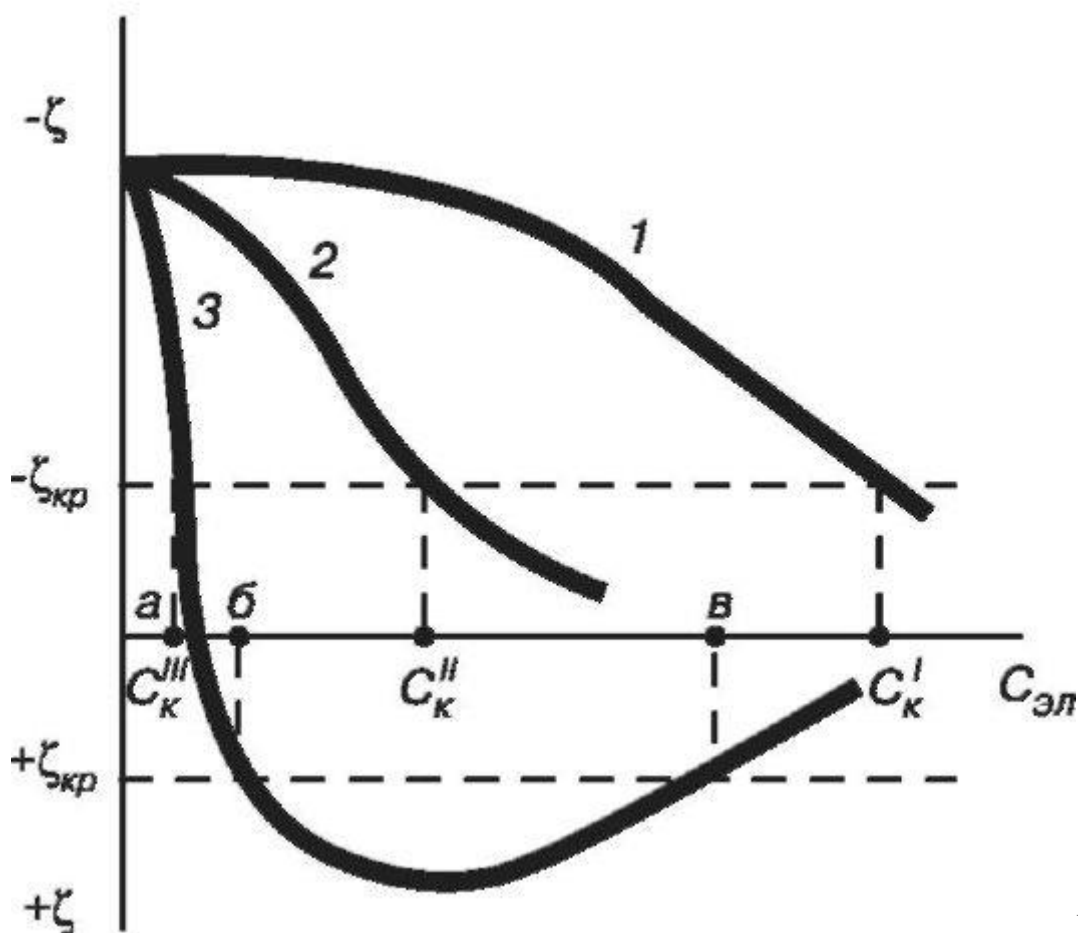


Рис.

27.6. Зависимость ζ -потенциала отрицательно заряженного золя AgI от

концентрации введенных электролитов: 1 - KNO_3 , 2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.
Доказательство правила Шульце-Гарди

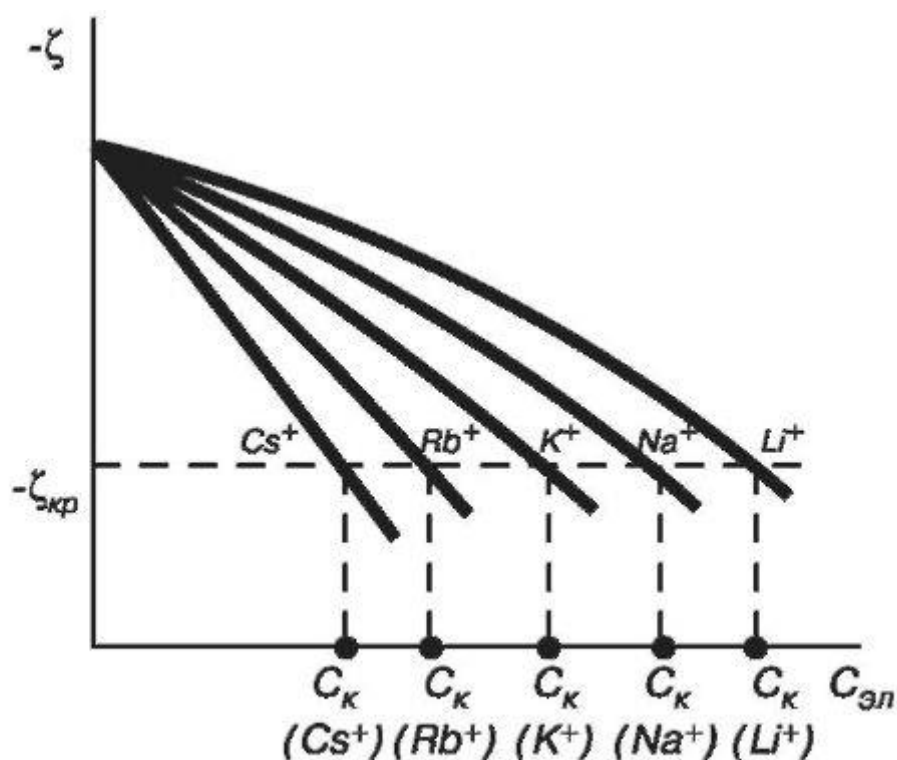


Рис.

27.7. Зависимость ζ -потенциала и порогов коагуляции отрицательно заряженного золя от концентрации однозарядных катионов в лиотропном ряду (см. рис. 27.6; 27.7), что и приводит к коагуляции. При концентрационной коагуляции наблюдается две основные закономерности, обуславливающие величину c_k :

1. Влияние заряда иона-коагулятора согласно правилу Шульце-Гарди (см. рис. 27.6)
2. Влияние размера иона-коагулятора

Влияние размера иона-коагулятора индифферентного электролита.

Лиотропные ряды. Ионы щелочных металлов по их порогам коагуляции располагаются в следующий ряд: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ (см. рис. 27.7). Наибольший порог коагуляции (и соответственно наименьшая коагулирующая способность) характерен для ионов лития. Это можно объяснить тем, что развитая гидратная оболочка значительно увеличивает общий радиус иона и препятствует его вхождению в адсорбционный слой.

Для ионов щелочноземельных металлов лиотропный ряд проявляется не так закономерно. Например, по отношению к золю сульфида сурьмы Sb_2S_3 пороги

коагуляции для нитратов этих металлов располагаются в последовательности $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Анионы также можно расположить в лиотропный ряд, но разница в их коагулирующей способности незначительна.

Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция. Происходит в результате уменьшения ϕ -потенциала твердой поверхности и характерна для коллоидных систем со слабозаряженными частицами. Этот вид коагуляции вызывают электролиты, имеющие ион, способный к *специфической адсорбции* на поверхности частиц и заряженный противоположно им, т.е. определенные неиндифферентные электролиты. Способность к специфической адсорбции резко возрастает с увеличением заряда иона-коагулятора. Такие ионы, находясь в адсорбционном слое, нейтрализуют ϕ -потенциал и снижают его. Параллельно идет снижение ζ -потенциала. Специфическая адсорбция ионов может привести к перезарядке поверхности частиц, поэтому нейтрализационная коагуляция ограничена определенными пределами концентрации электролита (рис. 27.8, 2, участок дж). Потерю агрегативной устойчивости золями при специфической адсорбции ионов-коагуляторов объясняют не только снижением электрических потенциалов частицы, но и образованием на поверхности частиц менее растворимых или менее диссоциированных соединений. При этом уменьшается взаимодействие частиц с растворителем и увеличивается поверхностное натяжение на границе частица-среда, что усиливает тенденцию к агрегации.

Порог нейтрализационной коагуляции обратно пропорционален квадрату величины заряда z иона-коагулятора:

$$c_k = \frac{\text{const}}{z^2} \quad (27.10)$$

Неправильные ряды. Многовалентные катионы и анионы

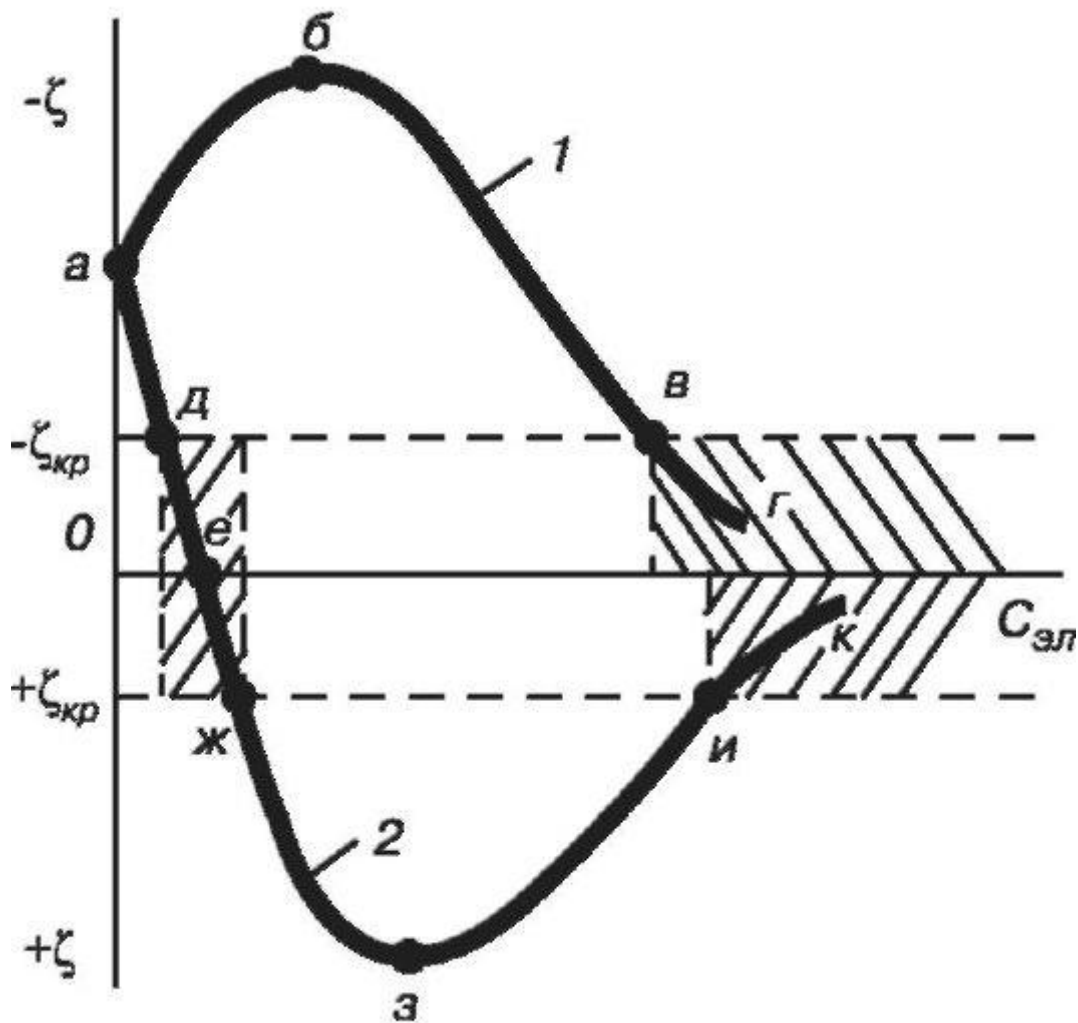


Рис.

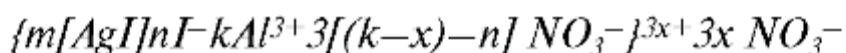
27.8. Зависимость ζ -потенциала от концентрации неиндифферентных электролитов, содержащих специфически адсорбирующиеся ионы, заряженные по отношению к заряду коллоидной частицы: 1 - одноименно, 2 - противоположно (на примере отрицательно заряженного золя AgI)

обладают способностью не только уменьшать ζ -потенциал и тем вызывать коагуляцию, но могут, кроме того, изменять знак ζ -потенциала на противоположный.

Рассмотрим изменение ζ -потенциала отрицательно заряженного золя при добавлении электролита, содержащего ион-коагулятор Al^{3+} (рис. 27.6, кривая 3). Снижение отрицательного ζ -потенциала до критического значения свидетельствует о начале зоны коагуляции, соответствующей $c^{I^{к}}$ (точка a на рис. 27.6, кривая 3). Затем идет дальнейшее понижение ζ -потенциала, его значение переходит через изоэлектрическую точку, в которой $\zeta = 0$. Происходит перезарядка и повышение уже положительного ζ -потенциала за счет

сверхэквивалентной адсорбции Al^{3+} (см. §25.2). Однако вплоть до положительного значения $\zeta_{кр}$ в системе наблюдается коагуляция. Таким образом, в области концентрации, соответствующей отрезку ab на рис. 27.6, система коагулирует. Последующее увеличение концентрации ионов Al^{3+} приводит к росту ζ -потенциала и повышению агрегативной устойчивости системы. Значение ζ -потенциала достигает максимума, а затем уменьшается до второго критического значения, при котором золь коагулирует уже под действием ионов NO_3^- . С концентрации, соответствующей точке b на рис. 27.6, начинается вторая зона коагуляции. Таким образом, при действии многозарядных ионов-коагуляторов золь последовательно проходит через две зоны стабильности и две зоны коагуляции.

После перезарядки за счет сверхэквивалентной адсорбции ионов Al^{3+} мицелла золя AgI имеет вид:



Чередование зон устойчивого и неустойчивого состояния называют *неправильными рядами*. В этом случае нельзя сделать однозначного заключения о том, что с увеличением концентрации электролита стабильность золя снижается.

Естественно, что если многовалентные катионы дают неправильные ряды с отрицательно заряженным золем, то в отношении положительно заряженных золь такую же роль играют многовалентные анионы. Так, при действии лимоннокислого натрия на положительно заряженный золь гидроксида железа наблюдаются две зоны отсутствия коагуляции и две зоны коагуляции в той же последовательности, что и в случае неправильных рядов у отрицательных золь.

Аналогичным образом на агрегативную устойчивость золя могут действовать и некоторые потенциалобразующие ионы. Влияние потенциалобразующего иона на ζ -потенциал золя зависит от знака заряда этого иона: будет ли он одноименным или противоположным по отношению к частицам золя.

Допустим, что к золю AgI с отрицательно заряженными частицами добавили раствор иодида калия. Входящий в его состав ион I^- способен к специфической адсорбции согласно правилу Панета-Фаянса. Знак его заряда совпадает с зарядом коллоидных частиц. Если на поверхности микрокристаллов AgI , образующих агрегаты мицелл, имеются свободные адсорбционные центры, происходит достройка кристаллической решетки за счет адсорбции I^- . При этом увеличивается плотность заряда в адсорбционном слое ПОИ и возрастают

значения как ϕ -потенциала, так и ζ -потенциала (рис. 27.8, 1, участок *аб*). После насыщения адсорбционных центров адсорбция ионов I^- прекращается.

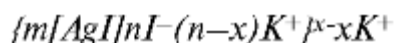
Дальнейшее увеличение концентрации электролита приводит к снижению ζ -потенциала (при неизменном ϕ -потенциале) в результате сжатия диффузного слоя под действием добавляемых ионов (участок *бв* кривой). По достижении критического ζ -потенциала (точка *в* кривой) золь начинает коагулировать. При отсутствии свободных адсорбционных центров ионы I^- добавленного электролита не адсорбируются на поверхности твердых частиц и не влияют на величину ϕ -потенциала. Но увеличение концентрации противоионов K^+ приводит к сжатию диффузного слоя, снижению ζ -потенциала до критического (рис. 27.8, 1, участок *бв*) и коагуляции золя (за точкой *в*) по *концентрационному* механизму.

При добавлении к такому же золю AgI нитрата серебра неиндифферентным ионом будет ион Ag^+ . Поскольку потенциалобразующими в мицелле золя являются ионы I^- , при введении в раствор ионов Ag^+ создаются благоприятные условия для взаимодействия указанных ионов с образованием труднорастворимого AgI . В результате связывания потенциалобразующих ионов I^- происходят нейтрализация отрицательных зарядов поверхности частицы и постепенное снижение ϕ -потенциала.

Параллельно с этим снижается и отрицательный ζ -потенциал (рис. 27.8, 2). При критическом значении ζ -потенциала золь начинает коагулировать по *нейтрализационному* механизму (рис. 27.8, 2, д). Дальнейшее прибавление $AgNO_3$ приводит к переходу через изоэлектрическую точку (ИЭТ), где скачок потенциала между твердой фазой и раство-

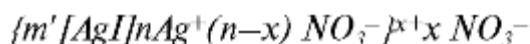
ром равен нулю и $\zeta = 0$. Затем на участке *еж* кривой 2 возрастают положительный заряд твердой поверхности частиц и положительный ζ -потенциал за счет избирательной адсорбции ионов Ag^+ , формируется новый ДЭС, внутренняя обкладка которого состоит из ионов Ag^+ , внешняя - из противоионов NO_3^- . Однако золь обладает еще незначительным ζ -потенциалом и продолжает оставаться агрегативно неустойчивым. Таким образом, в интервале кривой *дж* наблюдается первая зона коагуляции (заштрихованная зона). С дальнейшим увеличением концентрации $AgNO_3$ положительный ζ -потенциал продолжает возрастать (с ростом ϕ -потенциала) согласно кривой *жз*, а затем уменьшается (при постоянном ϕ -потенциале) и вновь проходит через критическое значение (в точке *и*), где золь коагулирует по *концентрационному* типу под действием ионов NO_3^- (вторая зона коагуляции)

(рис. 27.8, 2, участок *ик*). Таким образом, под влиянием неиндифферентного иона, заряженного противоположно коллоидной частице, происходит перезарядка твердой поверхности и чередование зон коагуляции (неправильные ряды). Строение мицеллы золя претерпевает при этом ряд изменений, которые можно показать в виде следующих схем. Мицелла отрицательного исходного золя:



Частица осадка в ИЭТ $\{m'[AgI]\}^0$.

Мицелла положительного золя после перезарядки:



Коагуляция

золей смесями электролитов. Механизм коагуляции осложняется, если применяют смесь электролитов. Происходит смещение адсорбционного равновесия, которое сопровождается перераспределением ионов двойного слоя и изменением порогов коагуляции. Наблюдаемые при этом явления можно свести к трем следующим: *аддитивности*, *антагонизму* и *синергизму* электролитов.

Аддитивность проявляется в суммировании коагулирующего действия электролитов. Если построить график, по оси абсцисс которого отложить концентрацию одного электролита, принятую за 100%, и необходимую для быстрой коагуляции золя в отсутствие второго электролита, а по оси ординат - то же для другого электролита, то аддитивное

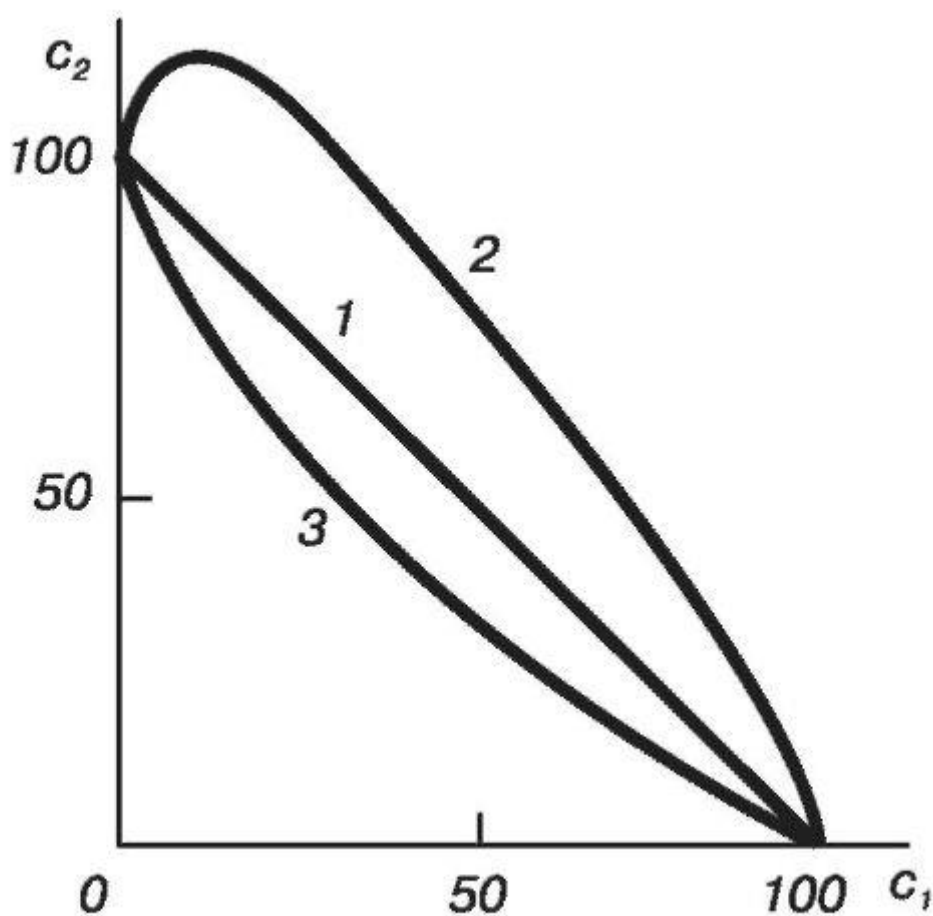


Рис.

27.9. Коагуляция смесями электролитов: 1 - аддитивность коагулирующего действия,

2 - антагонизм или пептизация,

3 - синергизм коагулирующего действия

действие электролитов изобразится прямой (рис. 27.9, 1). Это означает, что для начала коагуляции можно взять 100% пороговой концентрации (c_k) одного или другого электролита, или смесь из 50% пороговых концентраций одного и другого электролитов.

Антагонизмом электролитов называют явление, при котором для начала быстрой коагуляции требуется смеси электролитов больше, чем каждого из них в отдельности. Такой зависимости соответствует кривая 2 на рис. 27.9.

Антагонизм встречается в том случае, если при взаимодействии ионов в смеси образуются пептизаторы или слабодиссоциирующие частицы, не оказывающие влияние на структуру двойного электрического слоя. *Синергизм* электролитов

проявляется в более эффективном действии смеси, чем каждого электролита в отдельности. Для этого случая характерна кривая 3 (рис. 27.9). Синергизм иногда связан с образованием из добавленных электролитов многозарядных комплексных ионов, обладающих высокой коагулирующей способностью. Гетерокоагуляция. Взаимная коагуляция коллоидов. *Гетерокоагуляция* - взаимодействие частиц, различных по составу или величине. *Взаимная коагуляция* наблюдается при смешивании золь с *разноименно* заряженными частицами. Механизм взаимной коагуляции состоит в том, что при перекрывании двойных слоев коллоидных частиц, имеющих разные знаки заряда, происходит не отталкивание, а электростатическое притяжение и быстрая агрегация частиц. Поэтому быстрая коагуляция наступает при любых значениях концентрации электролита. Наиболее полно взаимная коагуляция происходит тогда, когда заряды коллоидов, противоположные по знаку, равны меж-

ду собой. В ряде случаев, когда разноименно заряженные частицы значительно отличаются по размеру, возможна стабилизация системы при адсорбции малых частиц на поверхности крупных. Как видно, процессы гетерокоагуляции чрезвычайно сложны, устойчивость дисперсных систем зависит от многих, до сих пор недостаточно изученных факторов.

Явление взаимной коагуляции имеет большое значение в процессах образования почв, очистки воды и др. В фармации многие галеновые препараты являются комбинированными дисперсными системами. При нарушении последовательности изготовления сложных микстур экстрактивные вещества могут коагулировать.

Явление привыкания золь. Коагуляция в ряде случаев зависит от способа прибавления электролита-коагулятора. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если электролит добавлять к золю небольшими порциями, то в итоге коагуляция наступает при более высокой концентрации электролита, чем при внесении сразу большого его количества. Такое явление называют *привыканием золь*. Причиной привыкания золь может быть образование пептизатора или адсорбция ионов, заряженных одноименно с частицей, что приводит к повышению первоначального заряда частиц.

§27.7. Коллоидная защита. Флокуляция

Коллоидная защита. Поскольку лиофобные золи весьма чувствительны к изменению условий их существования и легко коагулируют, то часто бывает

необходимо повысить их устойчивость. Устойчивость лиофобных золей против коагуляции возрастает в присутствии ВМС (лиофильных коллоидов): белков, полисахаридов и т.п. 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 ВМС, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

В зависимости от природы золя защитное число называют «золотым», если оно относится к золю золота, «серебряным» - для золя серебра, «рубиновым» - для золя конго красного, «железным» - для оксида железа и т.д. Очевидно, что чем больше величина защитного числа,

тем слабее защитное действие данного ВМС. 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). Из табл. 27.1. видно, что защитное действие по отношению к различным коллоидам неодинаково.

Таблица 27.1. Защитные числа гидрофильных коллоидов по отношению к различным золям

Защитный коллоид	Число				Для берлинской лазури
	золотое	серебряное	рубиновое	железное	
желатин	0,01	0,035	2,5	5	0,05
казеинат натрия	0,01	—	0,4	—	—
гемоглобин	0,03–0,07	—	0,8	—	—
яичный альбумин	2,5	1,5	2,0	15	25
декстрин	20	100	—	20	250
картофельный крахмал	20	—	20	—	—
сапонин	115	35	—	115	2,5

Механизм

защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМС адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционно-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. Кроме того, адсорбционные слои стабилизатора обладают повышенными структурно-механическими свойствами. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМС образуются гелеобразные структуры с высокой прочностью и упругостью (это относится, например, к желатину). Таким

образом, при введении защитных лиофильных коллоидов ведущую роль играют адсорбционно-сольватный и структурно-механические факторы устойчивости дисперсных систем.

Защитное действие ВМС зависит от: 1) природы стабилизатора, т.е. его адсорбционной способности по отношению к данной поверхности. В частности, наибольшее защитное действие проявляется при одноименных зарядах ионогенных ВМС и

частиц золя (иначе они взаимно нейтрализуют заряды и устойчивость большого комплекса снижается); 2) состава среды. Так, рН раствора существенно образом влияет на структуру молекул защитного белка; имеются данные о том, что прочность адсорбционных слоев желатина наибольшая вблизи его ИЭТ (рН~4,7).

Стабилизация дисперсных систем за счет создания адсорбционных слоев может привести к практически полной фиксации частиц дисперсной фазы в образованной пространственной структуре - геле, где молекулы стабилизатора создают пространственную сетку по всему объему системы. Гелеобразование, т.е. переход раствора полимера в студень часто называют *желатинированием* или *застудневанием*.

Существуют способы пролонгирования действия лекарственного средства за счет повышения вязкости дисперсионной среды (заклучение лекарственного вещества в гель) и заключения лекарственного вещества в пленочные оболочки. В качестве геля для пролонгированных лекарственных препаратов чаще используют растворы МЦ (метилцеллюлозы), КМЦ (карбоксиметилцеллюлозы) и натрий КМЦ (1%), ПВП (поливинилпирролидона), коллагена и др. различной концентрации, что позволяет регулировать время пролонгирования (пример - глазные капли в виде 10% раствора сульфацил-натрия, пролонгированные 1% МЦ).

Значение коллоидной защиты для биологии и фармации чрезвычайно велико. Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, зелей серебра, золота и т.д. Частицы колларгола так хорошо защищены, что не коагулируют даже при высушивании¹. Белки крови защищают капельки жира, холестерин и другие гидрофобные частицы в крови и биологических жидкостях от коагуляции. Существует теория, согласно которой гидрофильность белков и их способность к адсорбции на холестерине понижается с возрастом; как следствие, холестерин откладывается на стенках сосудов, вызывая в них

возрастные изменения. Ослабление защитных функций белков крови приводит также к

¹ Растворы колларгола, протаргола и ихтиола часто несовместимы с солями минеральных кислот, солями алкалоидов или синтетических оснований.

Коагуляция таких коллоидных систем может происходить под влиянием концентрированных растворов электролитов, этанола и других водоотнимающих веществ, что обусловлено явлением *высаливания*, характерного для лиофильных систем.

образованию камней в почках, печени, выпадению солей мочевой кислоты (при подагре) и т.п.

Сенсибилизация и флокуляция. В то же время при малых добавках ВМС в ряде случаев наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов даже в отсутствие электролитов. Это явление называют *сенсибилизацией*. Объяснить механизм сенсибилизации можно тем, что при малой концентрации ВМС на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной макромолекулы различными ее участками на двух частицах дисперсной фазы. Происходит коагуляция путем «сшивания» частиц (рис. 27.10). Часто этому процессу способствует добавление электролита, влияющее на адсорбцию ВМС.

Явление связывания частиц дисперсной фазы полимерами особенно характерно для линейных молекул, несущих адсорбирующиеся функциональные группы на разных концах цепи, например для поливиниловых спиртов. Фактически происходит процесс коагуляции, носящий название *флокуляции*. Процесс флокуляции идет достаточно медленно с образованием гораздо более рыхлых, чем при электролитной коагуляции, коагулянтов - *флокул*.

Как видно, процесс электролитной коагуляции и флокуляции имеет существенные различия, обусловленные как природой коагулирующего агента, так и условиями протекания процесса.

Использование флокулянтов имеет тысячелетнюю историю (в древней Индии - вытяжки растений для осветления воды, в древней Греции - яичный белок для осветления вина и т.д.). Новое применение они нашли с середины прошлого века. Их начинают активно использовать для очистки промышленных сточных вод и для разделения фаз в различных

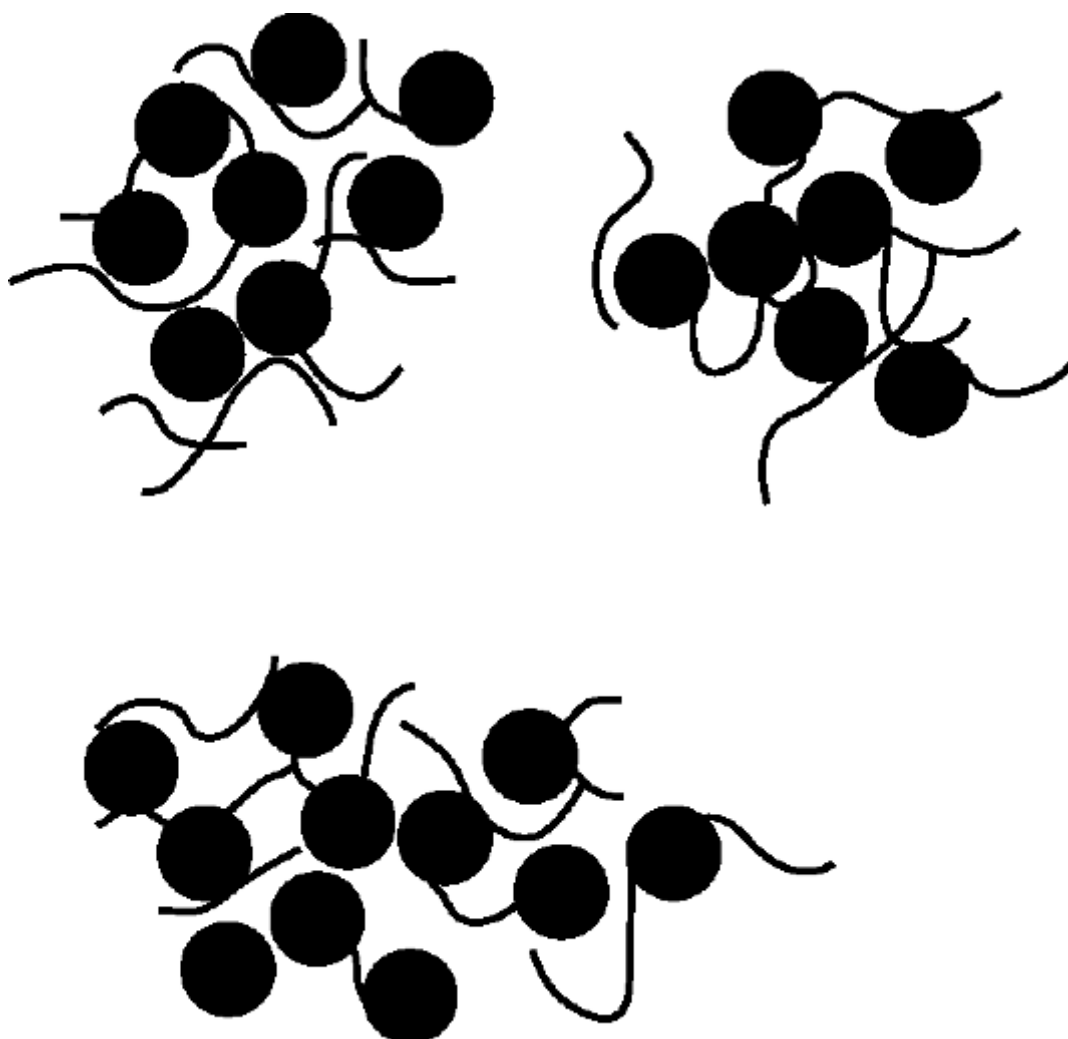


Рис.

27.10. Принципиальная схема связывания частиц дисперсии макромолекулами флокулянта

технологических процессах. В связи с этим развивается химия синтетических флокулянтов, наиболее широко используемым из которых является полиакриламид (ПАА).

За счет синтеза сополимеров ПАА с различными соединениями удалось получить не только неионогенные, но анионные и катионные формы данного флокулянта. В отличие от коллоидной защиты флокулянт работает эффективнее, если заряд его ионогенных групп противоположен заряду частиц. Меняя молекулярную массу ПАА (для эффективной флокуляции протяженность молекул должна быть не менее 100 нм), состав макромолекул в совокупности с ПАВ и неорганическими электролитами можно получить экономичные и высокоэффективные комбинации для флокуляции различных коллоидных объектов.

Вопросы для самопроверки

1. Какие виды устойчивости характерны для гидрофобных золей? Какими факторами обусловлены различные виды устойчивости?
2. Что такое коагуляция? Какие факторы могут ее вызвать? Что называют порогом коагуляции и как он зависит от заряда иона-коагулятора?
3. Каковы основные положения теории устойчивости и коагуляции коллоидных систем по ДЛФО? Сравните потенциальные кривые (в координатах энергия взаимодействия - расстояние) для устойчивой коллоидной системы и системы астабилизированной.
4. Каково различие между концентрационной и нейтрализационной коагуляцией?
5. Как протекает коагуляция смесями электролитов? Какие возможны типы взаимодействия между электролитами?
6. Каков механизм коллоидной защиты? Что такое «защитное число»?
7. Какова роль флокуляции в проблемах защиты окружающей среды?

ГЛАВА 28. КЛАССЫ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы более грубой дисперсности, чем золи, относят к разряду *микрогетерогенных систем*. Размер частиц в таких системах от 10^{-7} до 10^{-4} м. В большинстве случаев частицы дисперсной фазы можно наблюдать в обычный световой микроскоп, почему эти системы и названы микрогетерогенными.

К микрогетерогенным системам относят системы с газообразной дисперсионной средой (*аэрозоли, порошки*) и с жидкой дисперсионной средой (*суспензии, эмульсии, пены*).

Свойства указанных систем во многом определяются поверхностными явлениями - адсорбцией, смачиванием, адгезией. Вместе с тем для них характерны свои особенности, обусловленные как природой границы раздела, так и дисперсностью, изучение которых представляет большой теоретический и практический интерес.

§28.1. Аэрозоли и порошки

Аэрозоли представляют собой свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых или жидких

частиц. Аэрозоли образуются при взрывах, дроблении и распылении веществ, а также в процессах конденсации при охлаждении пересыщенных паров воды и органических жидкостей. Аэрозоли можно получить и с помощью химических реакций, протекающих в газовой фазе.

По агрегатному состоянию частиц аэрозоли классифицируют на *туманы* (ж/г) - дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, *дымы* (т/г) - аэрозоли с твердыми частицами конденсационного происхождения, *пыли* (т/г) - твердые частицы, образованные путем диспергирования. Возможны системы смешанного типа, когда на твердых частицах конденсируется влага. Так возникает «*смог*» - туман, образовавшийся на частичках дыма.

Наиболее высокодисперсными аэрозолями являются дымы, размеры твердых частиц которых находятся в пределах 10^{-9} - 10^{-5} м; частицы пыли имеют размеры свыше 10^{-5} м, размеры капелек туманов от 10^{-7} до 10^{-5} м.

Особенности аэрозолей заключаются в том, что из-за низкой вязкости воздуха седиментация и диффузия частиц аэрозоля протекают очень быстро. Так, скорость седиментации сферических частиц размером $5 \cdot 10^{-6}$ м (при плотности $\rho = 1,2 \cdot 10^3$ м³/кг), в воде составляет $2 \cdot 10^{-4}$ м/с, а в воздухе - 0,2 м/с. Кроме того, дымы и туманы легко переносятся ветром, что используют для создания дымовых завес, окуривания и опрыскивания сельскохозяйственных культур.

Электрические свойства аэрозолей чрезвычайно сильно отличаются от электрических свойств систем с жидкой средой, что объясняется резким различием плотностей и диэлектрических свойств газов и жидкостей. В газовой среде отсутствуют электролитическая диссоциация и ДЭС. Однако частицы в аэрозолях имеют электрические заряды, которые возникают при случайных столкновениях частиц друг с другом или с какой-нибудь поверхностью. Возможна также адсорбция ионов, образующихся при ионизации газов под действием космических, ультрафиолетовых и радиоактивных излучений. В результате частицы одинакового состава и размера приобретают разные по величине (а иногда и по знаку) заряды. Процессы седиментации в аэрозолях могут привести к возникновению очень значительных потенциалов седиментации, в результате возможен пробой воздуха (диэлектрика) и возникновение разряда. Таким образом, например, в атмосфере, где присутствуют капельки жидкой фазы, возникают электрические разряды - молнии.

Для аэрозолей характерна крайняя агрегативная неустойчивость. Их длительное существование связано с высокой дисперсностью и малой концентрацией. Это значит, что устойчивость аэрозолей является лишь *кинетической*, термодинамические факторы устойчивости отсутствуют.

К нарушению устойчивости аэрозолей приводят следующие процессы:

1) седиментация частиц;

2) коагуляция частиц, протекающая в газовой среде благодаря весьма интенсивному броуновскому движению с большой скоростью, которая еще более возрастает с увеличением концентрации аэрозоля. Ускорению коагуляции способствует повышенная влажность среды,

поскольку частицы аэрозоля выступая в качестве центров конденсации, укрупняются и коагулируют. Коагуляция ускоряется также в случае разноименно заряженных частиц и при наложении электрического поля;

3) влияние температуры, особенно на устойчивость туманов, так как образование жидкости из пара возможно при условии насыщения паров (p_0). Поскольку получается капля небольшого радиуса с выпуклой поверхностью, то согласно уравнению Томпсона-Кельвина (см. §20.4) капли жидкости обладают повышенным давлением по сравнению с p_0 и поэтому испаряются, следовательно, образование туманов происходит в условиях пересыщения. За счет последующего оствальдовского созревания возможно испарение мелких капель и образование крупных с последующим выпадением дождя. Образование аэрозолей в виде пыли, дымов и туманов часто нежелательно и вредно для живых организмов. Борьба с дымами и промышленной пылью ведется с помощью фильтрации газов через тканевые фильтры, осаждения частиц в установках типа циклонов и т.д.

К особенностям физических свойств аэрозолей, связанным с газообразной дисперсионной средой, относятся явления *термофореза*, *фотофореза* и *термопреципитации*. Явления термофореза и термопреципитации наблюдаются в аэрозолях под влиянием градиента температуры. *Термофорезом* называют движение частиц аэрозоля в направлении области более низких температур. Причиной этого служит то, что более нагретую сторону частицы молекулы газа бомбардируют с большей скоростью, чем менее нагретую. Частица получает импульс для движения в сторону более низкой температуры.

Термопреципитация - это осаждение частиц аэрозоля на холодных поверхностях за счет потери частицами кинетической энергии. Этим объясняется, например, осаждение пыли на стенах и потолке около обогревательных устройств.

Фотофорезом называют перемещение частиц аэрозоля при одностороннем освещении. Направление движения зависит от многих свойств частиц - размера, формы, прозрачности и т.д.

Явления термофореза и фотофореза чрезвычайно сильно проявляются в атмосферных аэрозолях при образовании и передвижении облаков и туманов.

Роль аэрозолей в природе, быту и промышленности чрезвычайно велика. Например, влияние облаков и туманов на климат, перенос ветром

семян и пыльцы растений, пневматические способы окраски и покрытие поверхностей распыленными металлами, применение распыленного топлива, внесение удобрений и т.д. Отрицательные свойства аэрозолей связаны с загрязнением окружающей среды высокодисперсными вредными веществами, вызывающими легочные заболевания и различные виды аллергии. Поэтому широко разрабатываются методы улавливания и разрушения аэрозолей.

Аэрозоли нашли широкое применение в медицине и фармации. Стерильные аэрозоли в специальных упаковках типа баллонов применяют для стерилизации операционного поля, ран и ожогов; ингаляционные аэрозоли, содержащие антибиотики и другие лекарственные вещества, - для лечения дыхательных путей; аэрозоли локального применения используют вместо перевязочных средств; аэрозоли в виде клея - в хирургической практике для склеивания ран, кожи, бронхов, сосудов и т.д.

Порошки представляют собой свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, которая состоит из частиц размером от 10^{-8} до 10^{-4} м.

В зависимости от свойств материала, назначения и экономических соображений порошки получают разными способами, которые подразделяют на физико-механические и физико-химические.

Физико-механические способы получения порошков основаны на процессах измельчения твердых материалов дроблением, а жидких материалов - распылением.

В основе физико-химических способов производства порошков лежат процессы окисления, восстановления, электролиза и т.д., поэтому химический состав исходных материалов и порошков не одинаков. Так, порошки сажи и силикагеля получают путем сжигания соответственно углеводородов до элементарного углерода и тетраоксида кремния до SiO_2 .

Порошки, полученные диспергационными методами, обычно полидисперсны. Поскольку степень дисперсности является одной из важнейших характеристик, обуславливающие область применения данного порошка, важнейшим моментом технологии является *фракционирование*, т.е. разделение порошка на отдельные фракции. Практически монодисперсные порошки получают из аэрозолей, образованных распылительной сушкой.

Газообразный характер дисперсионной среды и высокая концентрация твердых частиц придают порошкам свойства сыпучих тел. С другой стороны, поскольку между частицами порошка площадь контактов мала, в системе имеются каналы и пустоты, поэтому в целом порошки имеют капиллярную структуру.

Размеры частиц порошков изменяются в широком диапазоне и в зависимости от размеров частиц порошкам дают разные названия: при диаметре частиц $20 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-5} м - *песок*; $2 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-6} м - *пыль*; менее $2 \cdot 10^{-6}$ м - *пудра*.

Фармацевтические порошки, выпускаемые промышленностью, имеют размеры частиц $7 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-3} м, при наиболее тонком помоле достигается величина $(10-20) \cdot 10^{-6}$ м (гризеофульвин, ксероформ и др.).

Свойства порошков характеризуют *насыпной плотностью*, *слипаемостью*, *сыпучестью* (текучестью), *гигроскопичностью*, *смачиваемостью*, *абразивностью*, *удельным электрическим сопротивлением*, *горючестью*, *взрываемостью*.

Под насыпной плотностью понимают массу единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость. Сюда входит также объем внутренних пор частиц и промежуточное пространство между ними.

Под слипаемостью имеют в виду склонность частиц порошка к образованию агрегатов. Это свойство обусловлено когезионным взаимодействием частиц порошка друг с другом и адгезионным взаимодействием в многокомпонентной смеси.

Сыпучестью называют подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы. Сыпучесть зависит от размера частиц, влажности и степени уплотнения.

Близким к сыпучести является свойство текучести порошков. Как и сыпучесть, текучесть порошка зависит от характера контакта между частицами порошка. На величину текучести влияют плотность, размер и форма частиц, состояние их поверхности, влажность.

Гигроскопичность и смачиваемость порошков - это способность порошка поглощать влагу из окружающей среды. Поглощение влаги приводит к изменению многих свойств порошков. Гигроскопичность обусловлена растворимостью порошка в воде, однако она присуща и некоторым водонерастворимым порошкам. В этом случае поглощение влаги идет вначале как адсорбция молекул воды поверхностью частиц, а затем как капиллярная конденсация в твердых пористых телах. Очевидно, что для протекания этих процессов поверхность частиц должна быть гидрофильной.

Содержание влаги в материале выражают величинами влажности либо влагосодержания.

Влажностью называют отношение массы влаги в материале ко всей массе материала (сухому веществу вместе с влагой). Влагосодержание - это отношение массы влаги в материале к массе абсолютно сухого материала.

Гигроскопичность порошка можно увеличить или уменьшить путем обработки поверхностно-активными веществами. Например, добавка к гидрофильному порошку олеиновой кислоты способствует образованию монослоя, ориентированного наружу углеводородными радикалами, делающими поверхность частиц порошка гидрофобной и превращающими порошок в менее гигроскопичное вещество.

Смачивание твердых частиц порошка жидкостью происходит в том случае, если оно приводит к понижению поверхностной энергии системы. Процесс смачивания является результатом взаимодействия молекул на границах раздела трех фаз: жидкой, твердой и газообразной. Наличие или отсутствие смачивания зависит от соотношения сил когезии внутри смачивающей жидкости и адгезии между жидкостью и твердой фазой. Наличие смачивания отвечают соотношения от $W_a > 0,5 W_c$ до $W_a = W_c$ (полное смачивание), где W_c - работа когезии, а W_a - работа адгезии. Условием несмачивания является $W_a \leq 0,5 W_c$. Полное несмачивание, т.е. $W_a = 0$, на практике не встречается.

Абразивность порошков и пылей, характеризующая твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчетов времени износа оборудования и разработки мер предупреждения истирания стенок аппаратов и трубопроводов.

Электрическая проводимость порошков обычно характеризуется величиной удельного электрического сопротивления (R_{y0}) слоя порошка, которое равно электрическому сопротивлению при прохождении тока через куб порошка со стороной, равной 1 м. В зависимости от значения R_{y0} порошки подразделяют на три группы: хорошо проводящие, среднепроводящие и малопроводящие. Электрическая проводимость порошков $\kappa = 1/R_{y0}$ зависит от влажности, температуры, химического состава, размера и плотности упаковки частиц.

Горючесть и взрываемость порошков и пыли характеризуется температурой самовоспламенения в слое порошка, температурой вспышки, максимальным давлением взрыва, минимальным взрывоопасным содержанием кислорода (окислителя) в пыли и др. Указанные характери-

стики не являются константами вещества, так как зависят от условий теплоотвода, параметров образующегося облака газовой взвеси, подвода окислителя, и определяются экспериментальным путем.

Очень важным свойством порошков является способность к гранулированию. *Гранулированием* называют процесс образования в порошкообразной массе конгломератов (гранул) шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородных по величине. Этот процесс может идти самопроизвольно, так как приводит к уменьшению поверхностной энергии Гиббса.

Гранулирование широко используют в технологии производства порошкообразных продуктов. Это объясняется многими положительными качествами гранулированных продуктов - меньшей распыляемостью и слеживаемостью, большей стойкостью при хранении, удобством расфасовки и дозировки.

Гранулирование можно вызвать добавкой к порошку определенного количества жидкости. Смачивая поверхность частиц, жидкость образует на них слой с повышенной вязкостью, благодаря чему частицы склеиваются. Этот процесс осуществляется в условиях непрерывного перемешивания порошкообразной массы во вращающемся барабане и оптимального смачивания.

Работами С.С. Воюцкого показана возможность гранулирования сухих порошков. При обкатке в барабане вначале образуются агрегаты-зародыши в результате слипания частиц под действием ненасыщенных силовых полей их поверхности. Затем происходит налипание новых частиц на зародыши за счет когезионного взаимодействия между ними и дальнейший рост гранул.

Процесс гранулирования играет большую роль в фармацевтической промышленности, так как гранулы являются одной из лекарственных форм. Кроме того, гранулы служат промежуточным продуктом, из которого путем прессования получают таблетки. Номенклатура лекарств, выпускаемых в виде порошков, гранул и таблеток, довольно широка и составляет до 80% готовых лекарственных средств, в том числе порошков - до 20%. По составу фармацевтические порошки могут быть одно- и многокомпонентными. Для их производства химико-фармацевтические заводы оснащены разнообразными измельчительными механизмами раздавливающего и истирающего действия. Сюда относятся мельницы жерновые, ударные, шаровые, струйные, вибрационные, молотковые; диспергаторы, дезинтеграторы и др.

Классификация измельченного сырья по дисперсности производится путем *ситового* или *седиментационного* анализов.

Известно, что дисперсность порошков, применяемых в фармации, существенно влияет на качество продукции, скорость и силу фармакологического эффекта: чем мельче частицы, тем они легче растворяются, быстрее всасываются, равномернее смешиваются с другими компонентами и точнее дозируются. Так, таблетки гризеофульвина с размером частиц $5 \cdot 10^{-6}$ м и менее в 2-3 раза эффективнее обычных таблеток с размером частиц 10^{-5} м. В эксперименте установлено, что с уменьшением частиц порошка сульфодиметоксина, дигоксина и ацетилсалициловой кислоты скорость и степень их всасывания из таблеток и суппозиторий увеличиваются почти 1,5 раза. Замечено, что наличие частиц в порошке сульфадимезина размером более 10 мкм уменьшает всасывание порошка. Однако слишком сильное увеличение дисперсности способно и уменьшить фармацевтическую активность.

§28.2. Суспензии

Суспензиями (от лат. suspensio - подвешивание) называют микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой с размерами частиц выше, чем в коллоидных растворах, т.е. в диапазоне 10^{-7} - 10^{-1}

⁴ м. Наиболее грубодисперсные системы называют *взвесьями*, наиболее мелкие - $5 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-7} м - *мутями*. Способы получения и стабилизации суспензий во многом сходны с таковыми для коллоидных растворов - золей.

Благодаря низкой дисперсности суспензий наблюдается резкое отличие их от коллоидов в молекулярно-кинетических и оптических свойствах. Явления диффузии и осмоса не свойственны суспензиям, частицы хорошо видны в оптический микроскоп и различимы невооруженным взглядом, прохождение света через суспензии не вызывает опалесценции, а проявляется в виде мутности, так как световые лучи преломляются и отражаются крупными частицами, а не рассеиваются.

Седиментационная устойчивость суспензий обычно очень мала вследствие крупных размеров частиц. В суспензиях твердые частицы могут находиться во взвешенном состоянии непродолжительное время, оседая под действием силы тяжести. В фармацевтической практике повышение седиментационной устойчивости суспензии проводят за счет подбора среды, близкой по плотности к дисперсной фазе, а также до-

бавлением веществ, повышающих вязкость системы (сиропы, глицерин и др.). Однако данные меры лишь снижают скорость седиментации. При хранении суспензии важно, чтобы в осадке сохранялась агрегативная устойчивость, что позволяет при встряхивании системы получать частицы исходного размера.

Агрегативная устойчивость суспензий является результатом действия сил различной природы, препятствующих слипанию частиц:

- 1) отталкивания, обусловленного двойным электрическим слоем (ДЭС);
- 2) отталкивания за счет наличия адсорбционно-сольватных слоев стабилизатора на поверхности частиц;
- 3) отталкивания, обусловленного сольватными оболочками. Этот вид отталкивания возникает между частицами, если на их поверхности адсорбируются молекулы растворителя, образуя протяженные сольватные слои. Хорошая сольватация присуща лиофильным суспензиям. Как и лиофильные золи, они принципиально термодинамически устойчивы и не требуют специальных методов стабилизации. Поэтому водные суспензии гидрофильных веществ (основного нитрата висмута, оксида цинка, белой глины и др.) изготавливают без добавления стабилизаторов.

Осадки, полученные при седиментации агрегативно устойчивой суспензии, достаточно плотные, плохо фильтрующиеся, поскольку свободные частицы, оседая и перекатываясь, занимают оптимально малый объем. Гидрофобные суспензии легко коагулируют как в объеме, так и при седиментации, создавая рыхлые, творожистые, хлопьевидные, легко фильтрующиеся осадки. По характеру фильтрации методом *фильтрационного анализа* можно оценить тип полученного осадка и возможность протекания в нем процессов коагуляции. Достаточно часто коагулированные осадки легко пептизируются, но иногда коагуляция может быть необратимой. Для агрегативной устойчивости гидрофобных суспензий электростатических сил отталкивания, как правило, недостаточно, поскольку в седиментированном осадке существует возможность нарастания коагуляционных контактов во времени. Стабилизацию суспензий можно производить полимерами, высокомолекулярными ПАВ, что обусловлено явлением коллоидной защиты (см. §27.7). При этом не только повышается агрегативная устойчивость, но и замедляется седиментация, так как повышается вязкость дисперсионной среды. В качестве стабилизаторов сильно гидрофобизированных (тальк, стрептоцид, сульфодиметоксин) и гидрофобных суспензий (ментол, тимол, камфора) в фармацевтической практике применяют желатозу, крахмал, МЦ, синтетические полисахариды (аубазидан, ксантан), твины, пены, яичный порошок и т.д. в зависимости от области применения и степени гидрофобизации поверхности частиц суспензии. Часто стабилизацию суспензий осуществляют смесью ПАВ и ВМС (например, твином и поливиниловым спиртом - ПВС).

Достаточно широкое распространение суспензий в качестве лекарственной формы обусловлено более быстрым, чем в таблетках и порошках, проявлением фармакологического действия, удобством применения и т.д. В качестве примера можно привести суспензии, применяемые в фармацевтической практике, линименты синтомициновый, стрептоцидовый, новоциллин и др.; взвеси лиофильных набухающих веществ (танальбин) и лиофобных веществ (камфары, фенилсалицилата, ментола, серы и др.).

Помимо сильно выраженной седиментации для суспензий характерны такие процессы, как *флотация*, *фильтрация* и *кольматация*. Явление флотации рассмотрено в § 19.6. Фильтрация через пористые мембраны приводит к разделению суспензий на твердую и жидкую фазы; зачастую сами суспензии, создавая осадок при фильтровании, со своей стороны, действуют как фильтр. *Кольматацией* называют процесс, используемый для уменьшения

водопроницаемости гидротехнических сооружений из грунтов - дамб, плотин и т.д. - путем «вмыва» в них высокодисперсных глин или ила, частицы которых проникают в поры грунта и закупоривают их.

Повышение концентрации дисперсной фазы до предельно возможной величины в агрегативно устойчивых суспензиях приводит к образованию высококонцентрированных суспензий, называемых *пастами*. Как и исходные суспензии, пасты агрегативно устойчивы в присутствии достаточного количества сильных стабилизаторов, когда частицы дисперсной фазы в них хорошо стабилизированы (за счет адсорбции стабилизатора и образования адсорбционно-сольватных слоев) и разделены тонкими пленками жидкости, служащей дисперсионной средой. Вследствие малой процентной доли дисперсионной среды в пастах практически вся она связана в пленках, разделяющих частицы. Отсутствие свободной жидкой фазы придает таким системам высокую вязкость и некоторую механическую прочность. За счет многочисленных контактов между частицами в пастах может идти образование пространственных структур и наблюдаются явления *тиксотропии*.

§28.3. Эмульсии

Эмульсии - свободно-дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза являются жидкостями. Условием образования эмульсии является полная или частичная взаимная нерастворимость веществ дисперсной фазы и среды. Следовательно, вещества, образующие различные фазы, сильно отличаются по полярности. Одна из жидкостей, образующих эмульсию, полярная; наибольшее распространение получили эмульсии, где полярной жидкостью является *вода (в)*. Вторая жидкость - неполярная; ее принято называть «*маслом*» (*м*). Жидкость, являющаяся дисперсной фазой, находится в диспергированном состоянии в виде капель размером от 10^{-7} м до видимых невооруженным глазом.

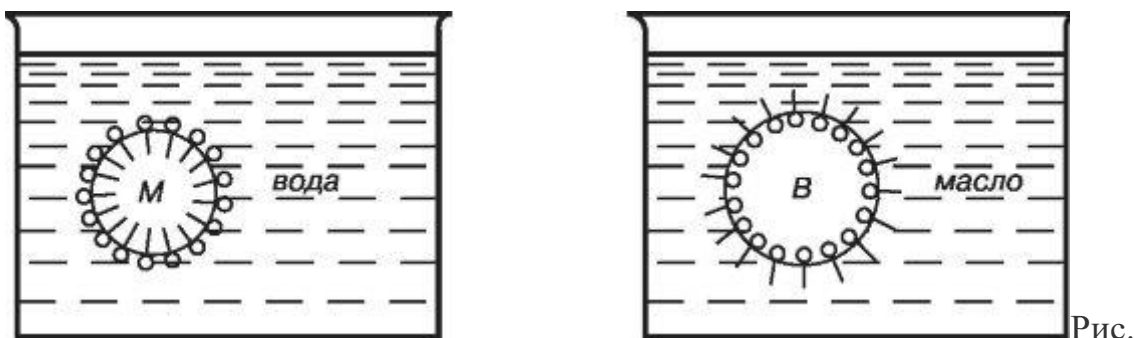
Эмульсии играют важную роль в природе (молоко, млечный сок растений и т.д.), имеют чрезвычайно большое практическое значение во многих областях деятельности человека: в строительном деле, текстильной, кожевенной, пищевой, химической промышленности, широко применяются в медицине, фармации, косметике.

Классификация эмульсий. Существует несколько видов классификаций эмульсии.

1. В зависимости от полярности фаз. Различают два типа эмульсий:

- 1) *прямые* (эмульсии I рода), которые состоят из полярной дисперсионной среды и неполярной дисперсионной фазы; их обозначают условно *м/в*;
- 2) *обратные* (эмульсии II рода) имеют неполярную дисперсионную среду и полярную дисперсионную фазу; их условное обозначение *в/м*

(рис. 28.1).



28.1. Типы эмульсий:

слева - прямая эмульсия (м/в), справа - обратная эмульсия (в/м)

Для определения *типа* эмульсий существует ряд методов:

- Разбавление или смешение. Эмульсия может быть разбавлена тем компонентом, который образует дисперсионную среду. Так, если при добавлении эмульсии в воду наблюдается смешение капель эмульсии с водой, то эмульсия прямая, при отсутствии смешения - обратная.

- Избирательное окрашивание одной из фаз эмульсии красителями. Водорастворимые красители (например, метиленовая синь, метилоранж) окрашивают водную фазу, а жирорастворимые красители (типа судан III, фуксин) - «масло». При наблюдении в микроскоп легко установить тип эмульсии. При визуальном наблюдении за не слишком концентрированной эмульсией видно, что вся эмульсия окрашивается тем красителем, который растворяется в дисперсионной среде.

Одним из видов данного метода является метод Троннера и Бассьюса. Если нанести каплю эмульсии на смоченную 20% раствором CoCl_2 и высушенную фильтровальную бумагу, то в присутствии эмульсии м/в появляется розовое окрашивание за счет взаимодействия хлорида кобальта с водой. При нанесении обратной эмульсии окрашивания не наблюдается, при наличии смешанной эмульсии окрашивание проявляется чрезвычайно медленно.

- Применение инструментальных физико-химических методов, например измерения электрической проводимости. Высокие значения электрической

проводимости указывают на прямой тип эмульсии (м/в). Обратные эмульсии имеют очень малую проводимость.

- Смачивание. Капля эмульсии смачивает ту поверхность, которая близка по полярности с дисперсионной средой; так, прямая эмульсия смачивает гидрофильную поверхность.

- Смачивание фильтровальной бумаги. Если при нанесении эмульсии жидкость легко распространяется по поверхности бумаги, оставляя в центре небольшую каплю, то это прямая эмульсия.

2. В зависимости от концентрации дисперсной фазы. Концентрация дисперсной фазы определяется уравнением:

$$C_{дф} = \frac{V_{дф}}{V_{дс}} \cdot 100$$

где: $C_{дф}$ — объемная концентрация дисперсной фазы (в %), $V_{дф}$ — объем дисперсной фазы, $V_{дс}$ — объем дисперсионной среды.

От

концентрации дисперсной фазы зависят все основные свойства эмульсий, в первую очередь *устойчивость* эмульсий и методы их стабилизации. По концентрации эмульсии подразделяют на три группы:

- 1) разбавленные - с концентрацией дисперсной фазы не более 0,1% от объема эмульсии;
- 2) концентрированные - с концентрацией дисперсной фазы от 0,1 до 74% объема;
- 3) высококонцентрированные - с содержанием дисперсной фазы свыше 74% объема.

Стремление свободной поверхностной энергии к минимальному значению вследствие подвижности границы раздела жидких фаз приводит к самопроизвольному снижению площади капель дисперсной фазы, поэтому в разбавленных и концентрированных эмульсиях капли имеют *шарообразную* форму. В эмульсиях с концентрацией 74% капли имеют еще сферическую форму, но уже расположены вплотную друг к другу. Дальнейшее добавление жидкости, составляющей дисперсную фазу, приводит к деформации капель, места их контактов из точечных превращаются в плоскости. Постепенно эмульсия приобретает *соттообразное* строение (рис. 28.2). В таких эмульсиях капли имеют форму многогранников, а дисперсионная среда располагается в виде тонких прослоек между

деформированными каплями. При концентрациях свыше 90% эмульсии приобретают свойства гелей, почему их называют желатинированными. Они не обладают текучестью и не способны к седиментации, при этом жидкость, составляющая дисперсионную среду, отличается по свойствам от объемной жидкости, поскольку включена в слои стабилизаторов (гель).
Высококонцентрированные эмульсии, в которых достигнута

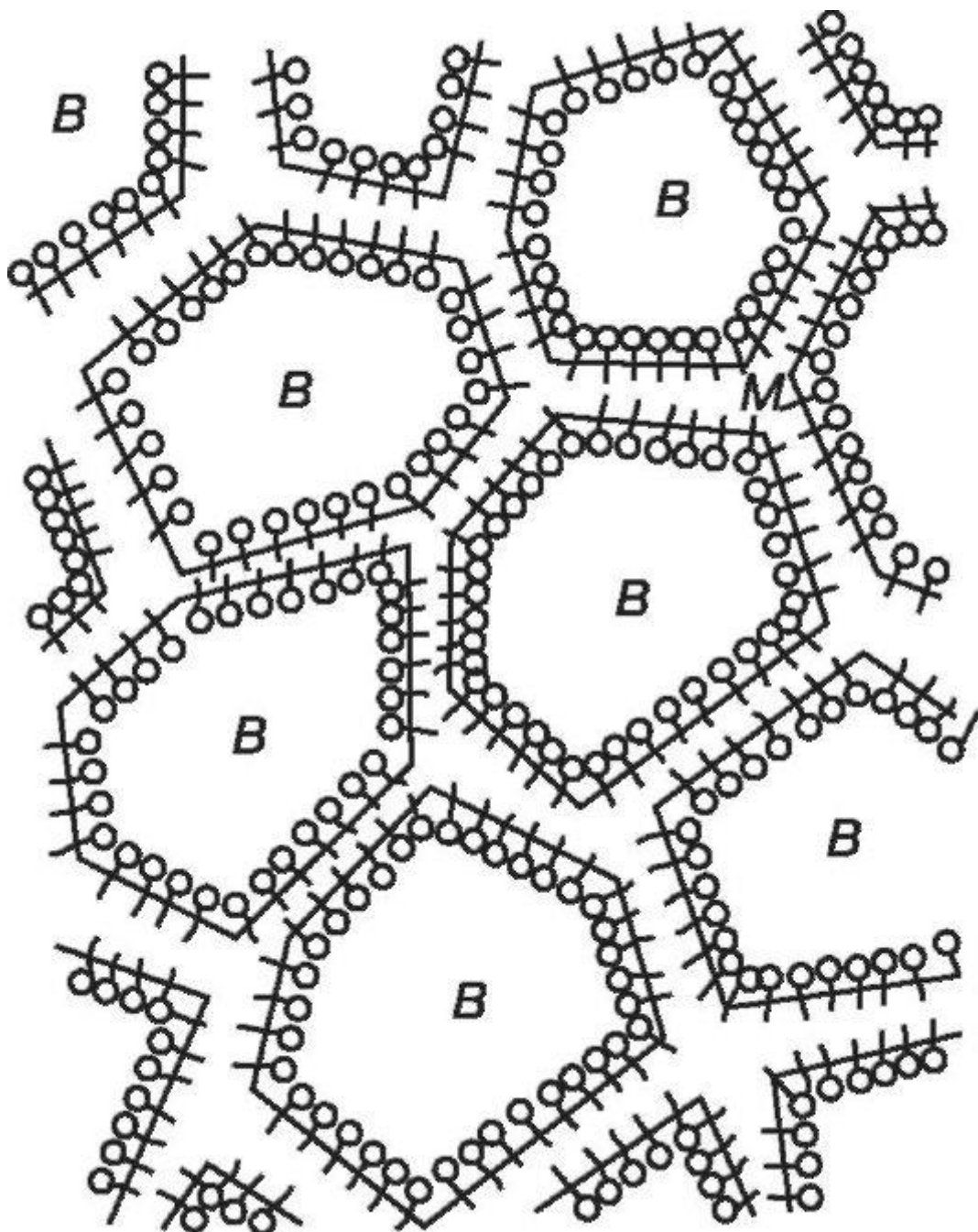


Рис.

28.2. Высококонцентрированная обратная эмульсия (в/м)

максимально возможная концентрация дисперсной фазы, называют *предельными* или предельно концентрированными. При этом минимальная толщина прослоек между каплями дисперсной фазы должна быть

не менее 10 нм, поскольку при дальнейшем утоньшении пленки разрываются и происходит разрушение эмульсии.

Устойчивость эмульсий. Эмульгаторы и механизм их действия. Эмульсии являются гетерогенными системами с большой удельной поверхностью раздела вследствие раздробленности одной из фаз и высокой величиной свободной поверхностной энергии. Большинство эмульсий ввиду природы составляющих их жидкостей являются лиофобными системами и термодинамически неустойчивы. Исключение составляют самоэмульгирующиеся эмульсии с очень низким поверхностным натяжением (до 10^{-4} - 10^{-5} Дж/м²). Такие самопроизвольные или *критические* эмульсии возможны только в присутствии большого количества ПАВ, например, водорастворимые масла получают при добавлении к минеральным маслам до 40% натриевых мыл.

Как и в других дисперсных системах, в эмульсиях различают *седиментационную* и *коагуляционную* (агрегативную) устойчивость. Помимо этого, характерной именно для данного вида дисперсных систем является еще один вид агрегативной устойчивости - устойчивость по отношению к *коалесценции* - слиянию мелких капель в крупные с конечным выделением вещества жидкой фазы в гомогенный слой. Процесс коалесценции приводит к необратимому разрушению данной эмульсии.

При коагуляции (или флокуляции) эмульсии происходит образование агрегатов капель с сохранением их индивидуальных размеров, данный процесс может быть обратимым - при определенных условиях капли снова расходятся. Седиментационная устойчивость эмульсий определяется их дисперсностью, различием плотностей жидкостей, составляющих отдельные фазы, вязкостью среды, концентрацией дисперсной фазы. Высокодисперсные эмульсии седиментационно более устойчивы, чем грубодисперсные.

Агрегативная устойчивость эмульсии количественно определяется скоростью расслоения, которую определяют, измеряя объем отслоившейся фазы через определенные промежутки времени. Этот вид устойчивости тесно связан с концентрацией дисперсной фазы, а точнее - с числом капель в единице объема эмульсии и частотой их столкновений. Разбавленные эмульсии могут существовать длительное

время. Концентрированные эмульсии нуждаются в применении

эмульгаторов.

Эмульгаторы - это растворимые ПАВ и ВМС или нерастворимые порошкообразные вещества, добавление которых к эмульсиям делает их устойчивыми.

Механизм стабилизирующего действия эмульгаторов различен. Общие закономерности характеризуются *правилом Банкрофта*: гидрофильные эмульгаторы стабилизируют прямые эмульсии типа м/в; гидрофобные эмульгаторы - стабилизируют обратные эмульсии типа в/м. Согласно правилу Банкрофта, молекулы или частицы эмульгатора должны располагаться преимущественно со стороны дисперсионной среды, т.е. главным образом на наружной поверхности капель эмульсии.

Эффективность любого эмульгатора оценивают по двум основным показателям: 1) по устойчивости эмульсии, стабилизированной данным эмульгатором; 2) по максимальному количеству эмульсии, которое может быть стабилизировано определенной порцией эмульгатора.

Основные факторы агрегативной устойчивости эмульсии можно подразделить на: 1) электростатический, 2) адсорбционно-сольватный и 3) структурно-механический.

В отличие от зольей электростатический фактор играет незначительную роль в устойчивости эмульсий, поскольку на поверхности раздела чистых жидкостей поверхностный заряд распределяется диффузно в обеих жидких фазах. Он вносит определенный вклад в устойчивость только тогда, когда прямая эмульсия м/в стабилизирована *ионогенными* ПАВ (см. §29.1), создающими при адсорбции двойной электрический слой.

Образование адсорбционно-сольватных слоев стабилизатора-эмульгатора ПАВ и ВМС или закрепление частиц порошка на поверхности капель являются основными факторами в агрегативной устойчивости эмульсий. При адсорбции ПАВ и ВМС происходит также понижение поверхностного натяжения, однако прямой зависимостью между устойчивостью и понижением поверхностного натяжения не наблюдается. Наиболее важно, чтобы защитные слои стабилизатора-эмульгатора обладали значительной протяженностью, плотностью и прочностью. Поэтому при эмульгировании в систему вводят, как правило, смеси ПАВ с различной длиной цепи, выполняющих различные функции (низкомолекулярный ПАВ - диспергатор, высокомолекулярный - стабилизатор).

Рассмотрим отдельные группы эмульгаторов. 1. *Эмульгаторы ПАВ*

Создавая адсорбционно-сольватные слои, молекулы ПАВ должны удовлетворять следующим требованиям:

- Геометрическое (или стерическое) требование. Состоит в том, что при столкновении двух капель защитный слой ПАВ не должен допустить их друг к другу на расстояние действия поверхностных сил жидкости. Радиус этого действия составляет порядка $6-10^{-10}$ м. Следовательно, капли не должны приближаться на расстояние, меньшее $12 \cdot 10^{-10}$ м. Это осуществляется, если длина части молекулы ПАВ, находящейся в дисперсионной среде, составляет более $6-10^{-10}$ м. Такому условию отвечают соединения, имеющие углеводородную цепь не менее чем из 12 атомов углерода. Для прямых эмульсий в расчет данного расстояния входит учет размера двойного электрического слоя, образованного ионогенным ПАВ. Хорошим эмульгирующим действием обладают низкомолекулярные ПАВ с сильной полярной группой, чаще всего ионогенной, и углеродной цепью, содержащей от 12 до 18 атомов углерода.

- Энергетическое требование. Связано с необходимостью прочного удерживания молекул ПАВ в адсорбционном слое, т.е. молекулы ПАВ не должны десорбироваться ни в одну из фаз.

- Концентрационное требование. Оно сводится к необходимости насыщения адсорбционного слоя молекулами ПАВ, что достигается при определенной их концентрации когда величина адсорбции стремится к значению Γ_{∞} . Согласно этому требованию концентрация дисперсной фазы в устойчивой эмульсии зависит как от количества эмульгатора, так и дисперсности капель.

Насыщенный монослой обладает высокой плотностью упаковки и определенной упругостью, благодаря чему он надежно защищает капли эмульсии от прорыва их оболочек при столкновениях.

- Требование предпочтительной растворимости. Благодаря своей дифильности молекулы ПАВ определенным образом ориентируются на границе раздела жидких фаз. В зависимости от сродства к водной и масляной фазам молекула в большей степени смещается в сторону одной из фаз. Гидрофильные и липофильные свойства ПАВ определяются величиной *гидрофильно-липофильного баланса* или *числа ГЛБ*, который более подробно будет рассмотрен в §29.2. Достаточно сказать, что растворимость многих ПАВ в воде можно приблизительно

сопоставить с их значением ГЛБ. Например, ПАВ, обладающие числом ГЛБ более 10, растворяются в воде, а с меньшим числом - в масле. Поэтому на поверхности раздела двух жидкостей молекула смещается в ту или другую фазу.

При сбалансированности гидрофильности и гидрофобности в молекуле ПАВ, образуются смешанные эмульсии, совмещающие в себе тип м/в и тип в/м. Чтобы получить эмульсию определенного типа, необходимо создать некоторый дебаланс в пользу либо гидрофильной, либо гидрофобной (олеофильной) части. Так, эмульгаторы с числом ГЛБ 3-8, стабилизируют обратные эмульсии. К ним относятся мыла щелочноземельных металлов, олеиновая кислота, смешанные эмульгаторы типа спенов (эферы сорбитана с жирными кислотами), Т-2 (смесь эфиров стеариновой кислоты и диэфилов триглицерида) и др. Если число ГЛБ лежит в пределах 11-18, то преобладание гидрофильной части делает ПАВ эмульгаторами для прямых эмульсий. Это мыла щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, желчные кислоты, Твин- 80, плуроники.2.

Высокомолекулярные ПАВ

Многие высокомолекулярные ПАВ (желатин, сапонины, поливиниловые спирты) являются эффективными стабилизаторами эмульсий. Структура защитных слоев здесь совершенно другая, чем у низкомолекулярных ПАВ. Эти слои представляют собой трехмерные протяженные (до 100 нм) структуры в виде глобул, петель и сеток, расположенные со стороны непрерывной (дисперсионной) среды. Сетчатые структуры прочны и не разрушаются при разбавлении эмульсий и удалении дисперсионной среды. Адсорбция высокомолекулярных ПАВ практически необратима, однако протекает, в отличие от низкомолекулярных ПАВ, значительно дольше (минуты, иногда часы), что указывает на формирование сложных по структуре слоев.

Высокомолекулярные эмульгаторы также подчиняются правилу Банкрофта, так как трехмерная сетка всегда образуется с той стороны границы раздела, где растворимо высокомолекулярное ПАВ. Эта жидкость и становится непрерывной фазой. Стабилизаторами прямых, в частности пищевых, эмульсий могут быть как натуральные вещества (белок куриного яйца, крахмал, природный лецитин и сапонины), так и синтетические (аубазидан - микробный полисахарид). Для обратных эмульсий можно использовать холестерин, каучук, смолы.

3. Стабилизаторы-порошки

Эмульгирующая способность порошков значительно меньше, чем растворимых эмульгаторов, и объясняется в основном созданием структурно-механического барьера, ограждающего капли от слияния. Эффективному эмульгирующему действию соответствует определенная дисперсность порошка, которая должна быть гораздо выше, чем у капель эмульсии.

Стабилизирующее действие порошков связано с закреплением частиц порошка на границе раздела капли с дисперсионной средой, аналогичное закреплению частиц на пузырьках воздуха при флотации (см. §19.6). Для получения устойчивой эмульсии необходимо, чтобы порошок лучше смачивался дисперсионной средой. Однако полного смачивания быть не должно, иначе частицы порошка перейдут в среду, не закрепляясь на поверхности капли. Так, для получения устойчивой эмульсии м/в смачивание порошка водой должно подчиняться соотношению $0 < \cos\theta < 1$. В этом случае частицы порошка закрепляются на поверхности со стороны водной фазы (рис. 28.3). Согласно

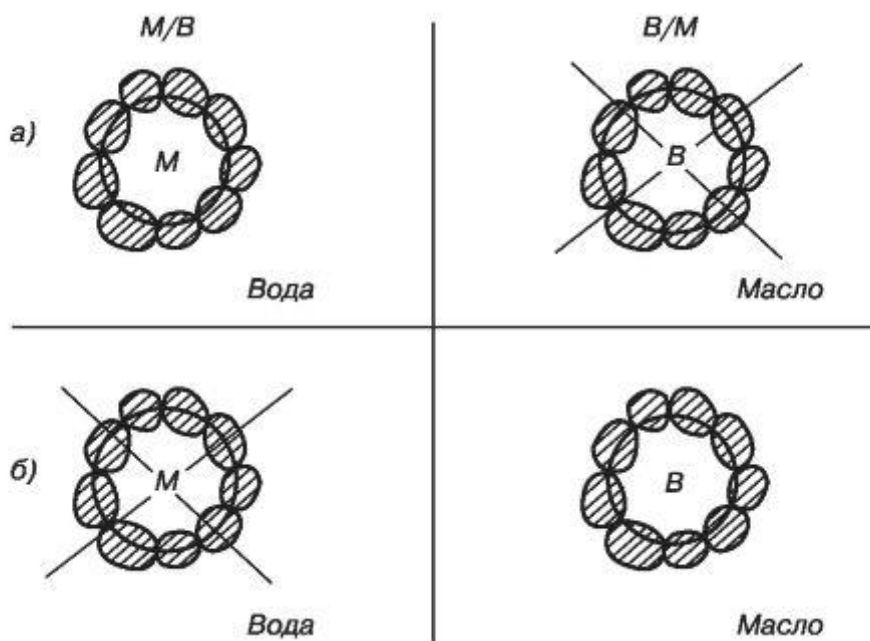


Рис.

28.3. Стабилизация эмульсии порошками: а - гидрофильный порошок, б - гидрофобный порошок (перечеркнутые эмульсии существовать не могут)

правилу Банкрофта, гидрофильные порошки (мел, глины, гипс) стабилизируют прямые эмульсии м/в. Гидрофобные порошки (графит, угли, сажа, канифоль) являются стабилизаторами обратных эмульсий в/м.

Обращение фаз эмульсий. *Обращением фаз* эмульсии называют переход эмульсии из прямого типа в эмульсию обратного типа и наоборот.

Условия образования того или иного типа и обращения фаз эмульсии могут определяться многими параметрами: типом эмульгатора, соотношением фаз, условиями смешения и т.д. Для определения возможности образования эмульсии определенного типа существуют различные теории: *геометрические* и *энергетические*. Согласно геометрическим теориям, определяющим фактором является форма молекул ПАВ, которые рассматриваются как молекулярные «клинья»: один конец молекулы широкий

(как, например, у К- и Na-мыл - полярная «голова»), другой - узкий - углеводородный радикал (или «хвост»). Для мыл двухвалентных металлов широкий конец «клина» образуют две углеводородные цепи, узкий - полярная группа (атом металла). Клинья располагаются на межфазной поверхности и изгибают ее так, что поверхность раздела по отношению к одной фазе становится выпуклой (эта жидкость является непрерывной фазой), другая сторона вогнута, она обращена к жидкости, служащей дисперсионной фазой (рис. 28.4). Поэтому для эмульсий, стабилизированных К-мылами, дисперсионной средой является вода, для эмульсий с Са-мылом дисперсионной средой будет масло. Геометрические теории наглядны и обоснованы физически, но не объясняют некоторые факты.

Энергетические теории основаны на закономерностях, выражаемых правилом Банкрофта и системой ГЛБ. Они рассматривают тип эмульсии как результат взаимодействия молекул ПАВ с жидкостями обеих фаз.

Обобщая обе группы теорий, можно сказать, что при правильном выборе стабилизатора ПАВ,

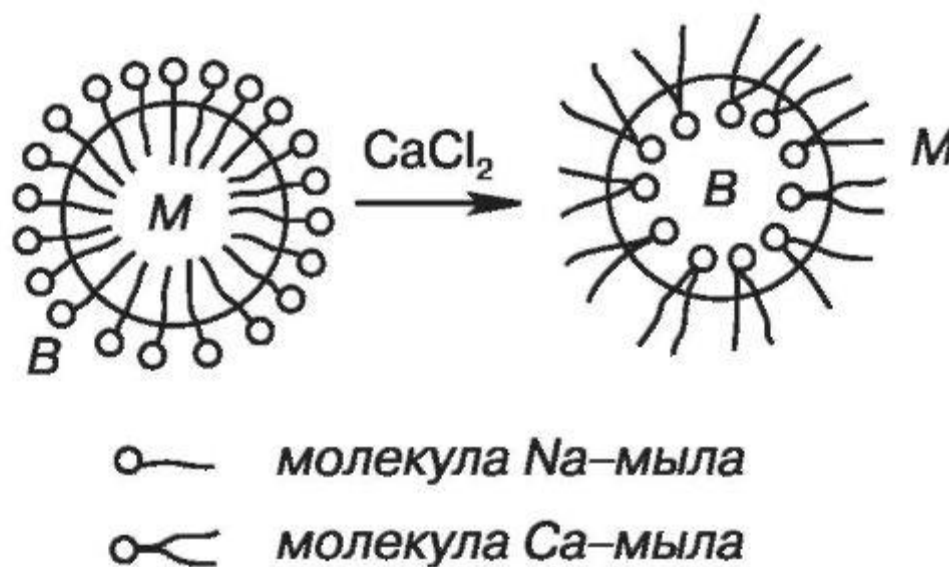


Рис.

28.4.Обращение фаз эмульсий

следует учитывать и геометрию молекулы и ее энергетику взаимодействия с фазами, а именно:

- Часть молекулы, находящаяся в дисперсионной среде, должна иметь больший размер, чем та, которая погружена в дисперсную фазу.
- ПАВ должно лучше растворяться в дисперсионной среде. Практически обращение фаз эмульсии можно вызвать самими

разными способами: изменением соотношения объемов фаз, перенесением эмульсии в сосуд из другого материала, перемешиванием мешалками из разных материалов, введением неорганических солей, изменением температуры. Но наиболее эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия на него химическими реагентами. Например, если прямая эмульсия, стабилизированная Na-мылом (олеатом натрия), разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора CaCl_2



то типичный эмульгатор для эмульсий прямого типа (Na-мыло) превращается в эмульгатор для эмульсий обратного типа (Ca-мыло)

(рис. 28.4).

Методы эмульгирования и деэмульгирования. Эмульсии можно получать методами конденсации и диспергирования. Наибольшее практическое значение имеют методы диспергирования - механическое диспергирование двух жидкостей в *присутствии эмульгатора* путем встряхивания, перемешивания, вибрационного воздействия. Для получения монодисперсной эмульсии исходные эмульсии *гомогенизируют*, пропуская под давлением через фильтры с определенным размером отверстий. Эмульгатор ПАВ оказывает двойное действие на эмульгирование. Во-первых, он способствует диспергированию, а с ростом дисперсности повышается седиментационная устойчивость. Во-вторых, введение эмульгатора сообщает системе агрегативную устойчивость. Обобщая обе группы теорий, можно сказать, что при правильном выборе стабилизатора ПАВ,

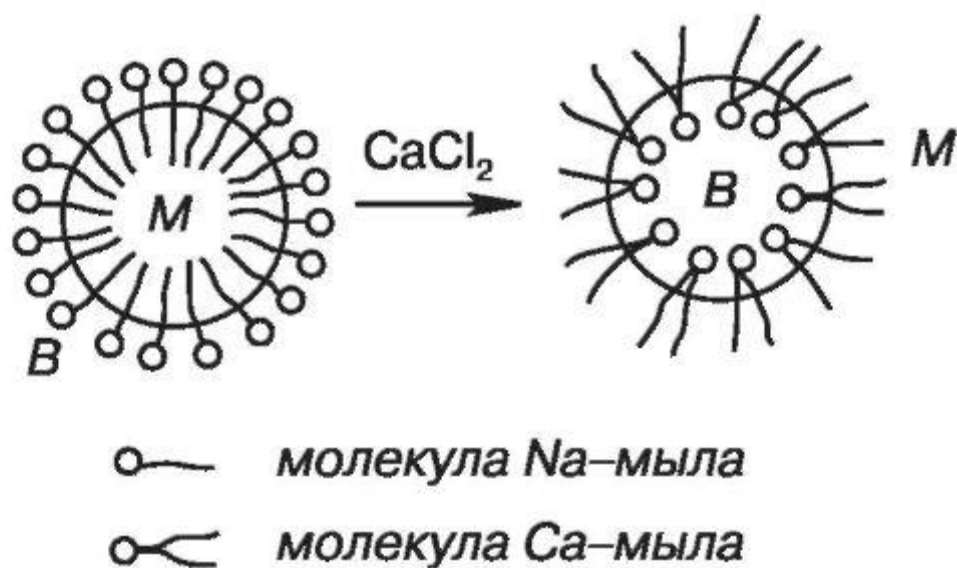


Рис.

28.4.Обращение фаз эмульсий

следует учитывать и геометрию молекулы и ее энергетику взаимодействия с фазами, а именно:

- Часть молекулы, находящаяся в дисперсионной среде, должна иметь больший размер, чем та, которая погружена в дисперсную фазу.

- ПАВ должно лучше растворяться в дисперсионной среде. Практически обращение фаз эмульсии можно вызвать самыми

разными способами: изменением соотношения объемов фаз, перенесением эмульсии в сосуд из другого материала, перемешиванием мешалками из разных материалов, введением неорганических солей, изменением температуры. Но наиболее эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия на него химическими реагентами. Например, если прямая эмульсия, стабилизированная Na-мылом (олеатом натрия), разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора CaCl_2



то типичный эмульгатор для эмульсий прямого типа (Na-мыло) превращается в эмульгатор для эмульсий обратного типа (Ca-мыло)

(рис. 28.4).

Методы эмульгирования и деэмульгирования. Эмульсии можно получать методами конденсации и диспергирования. Наибольшее практическое значение имеют методы диспергирования - механическое диспергирование двух жидкостей в *присутствии эмульгатора* путем встряхивания, перемешивания,

вибрационного воздействия. Для получения монодисперсной эмульсии исходные эмульсии *гомогенизируют*, пропуская под давлением через фильтры с определенным размером отверстий. Эмульгатор ПАВ оказывает двойное действие на эмульгирование. Во-первых, он способствует диспергированию, а с ростом дисперсности повышается седиментационная устойчивость. Во-вторых, введение эмульгатора сообщает системе агрегативную устойчивость.

Эмульсии получили широкое распространение в качестве фармацевтических препаратов для внутреннего, наружного или инъекционного применения. Как правило, для внутреннего применения используют прямые эмульсии, наиболее совместимые с организмом, для наружного - как прямые, так и обратные.

Отдельную группу составляют косметические эмульсии. Одним из основных требований, предъявляемых к косметическим эмульсиям, является их совместимость с кожей, кожными липидами. Из практики известно, что обратные эмульсии обычно хорошо совместимы с кожей. Для получения косметических обратных эмульсий иногда используют

лецитин и холестерин, которые имеют физико-химическое и структурное сходство с эпидермальными липидами и хорошо переносятся кожей, более физиологичны. Существенным недостатком обратных эмульсий на основе традиционных эмульгаторов является их чрезмерная жирность и липкость, содержание масляной фазы в них зачастую достигает 60-70%. Самый распространенный тип косметических эмульсий - прямые эмульсии масло в воде. Кремы на основе прямых эмульсий часто имеют легкую консистенцию, хорошо распределяются по коже и быстро впитываются. Однако в дерматологическом отношении они далеко не всегда безупречны. В случае сухой кожи они могут вызывать ощущение стянутости и шелушение, и даже при нормальной коже длительное их использование может приводить к нарушению барьерных функций.

С образованием устойчивых эмульсий тесно связаны процессы *микрокапсулирования*, широко используемые при получении фармацевтических препаратов. Преимущества микрокапсулирования связаны с предохранением неустойчивых лекарственных препаратов от воздействия внешней среды (витамины, антибиотики, ферменты, вакцины, сыворотки и др.), маскировкой вкуса, высвобождением лекарственных веществ в нужном участке желудочно-кишечного тракта (кишечно-растворимые микрокапсулы), пролонгированием действия и т.д. В виде микрокапсул выпускают витамины,

антибиотики, противовоспалительные, мочегонные, сердечно-сосудистые, снотворные, противотуберкулезные и другие лекарственные средства.

Микрокапсулирование открывает интересные возможности при использовании ряда лекарственных веществ, которые нельзя реализовать в обычных лекарственных формах. Пример - применение нитроглицерина в микрокапсулах. Обычный нитроглицерин в подъязычных таблетках или в каплях (на кусочке сахара) имеет кратковременный период действия. Микрокапсулированный нитроглицерин обладает способностью длительно высвобождаться в организме.

Среди групп методов микрокапсулирования можно выделить *химические методы*. Эти методы основаны на реакциях полимеризации и поликонденсации на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (вода - масло). Для получения микрокапсул этим методом в масле растворяют сначала лекарственное вещество, а затем мономер (например, метилметакрилат) и соответствующий катализатор реакции полимеризации (например, перекись бензоила). Полученный нагретый раствор

вливают в водный раствор эмульгатора. Образуется эмульсия типа м/в, которую выдерживают для завершения полимеризации в течение некоторого времени. Синтезированный при полимеризации полиметилметакрилат нерастворим в масле и образует вокруг капелек последнего оболочку. В дальнейшем можно отделить микрокапсулы от водной фазы или использовать в исходном состоянии эмульсии.

§28.4. Пены

Пены - гетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из пузырьков газа, распределенных в жидкой¹ дисперсионной среде. Внутри пузырька газа, находящегося в объеме жидкости, благодаря капиллярному давлению (см. уравнение 20.28) давление больше, чем в окружающей его жидкости, благодаря чему он не «схлопывается».

Ввиду высокой концентрации пузырьков газа, скапливающихся у поверхности жидкости, пены являются высококонцентрированными дисперсными системами, где жидкая среда образует тонкие пленки между пузырьками газа. Такая структура пен сближает их с высококонцентрированными эмульсиями (рис. 28.5). Однако, несмотря на сходство структуры, устойчивость пен значительно ниже, чем эмульсий, благодаря природе границы раздела фаз жидкость-газ.

Для получения и стабилизации пены необходимо присутствие *пенообразователей*, поэтому в чистых жидкостях не возникает устойчивой пены. Действие пенообразователей аналогично таковому в стабилизации других лиофобных систем. Молекулы пенообразователя адсорбируются на границе

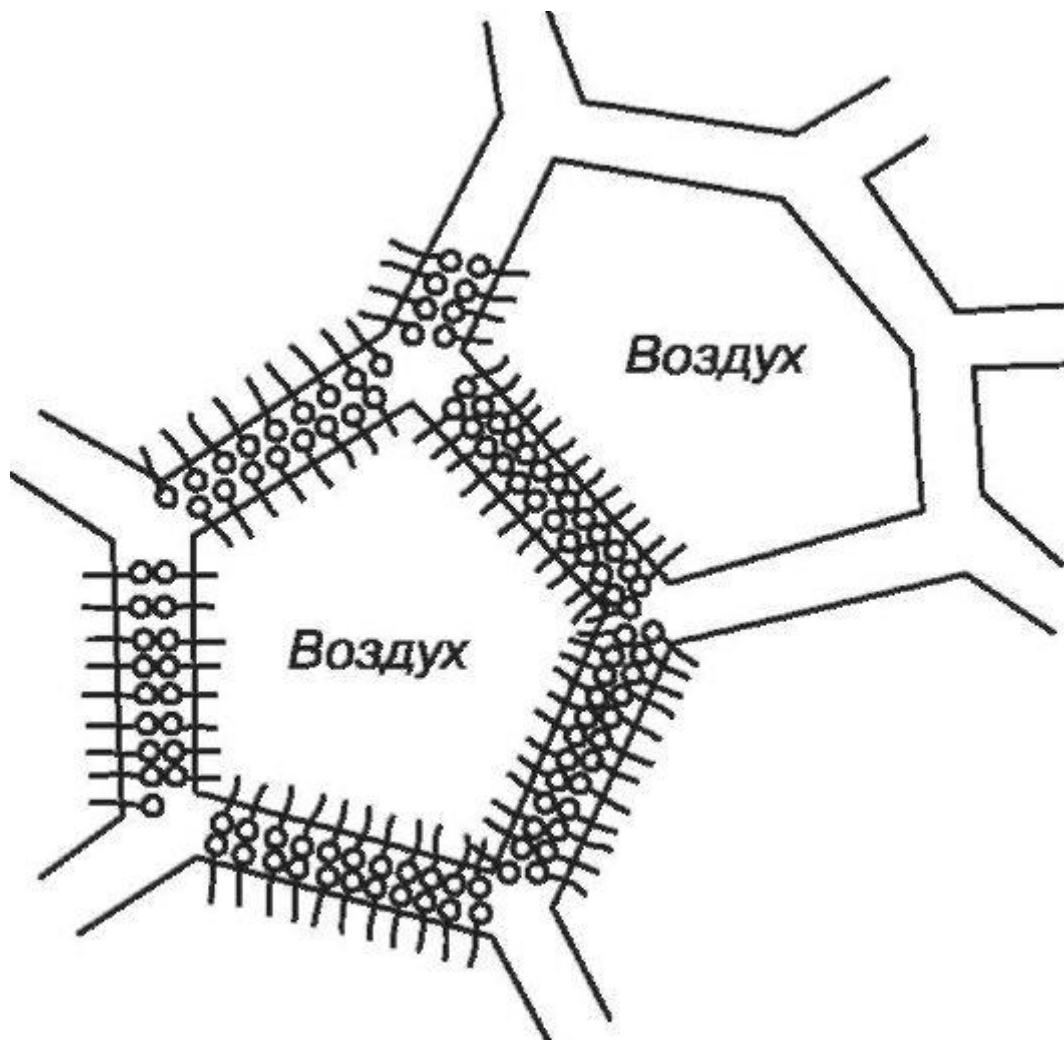


Рис.

28.5.Схема строения пены

¹ Иногда дисперсионной средой является твердая фаза (например, в пенобетоне). Образование таких пен зачастую идет за счет структурирования в слоях стабилизатора и последующего испарения жидкости.

таким образом, чтобы их гидрофобная часть была направлена в сторону газовой фазы, а гидрофильная - в воду. Как следствие, стабильность пен обеспечивают структурно-механические свойства адсорбционно-сольватных слоев и возникающее при этом положительное расклинивающее давление.

В качестве пенообразователей можно использовать различные ПАВ. Пенообразователи делят на два типа:

1) *первого рода* (жирные кислоты, спирты и другие низкомолекулярные ПАВ), которые находятся в объеме раствора и в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, быстро распадаются. Кроме того, наблюдается экстремальная зависимость устойчивости пен от количества такого стабилизатора - начиная с некоторой концентрации ПАВ идет падение устойчивости пены;

2) *второго рода* - мыла, коллоидные ПАВ, высокомолекулярные ПАВ, белки, глюкозиды (сапонин). Пены с этими ПАВ высокоустойчивы, поскольку на поверхностях раздела образуются прочные гелеобразные пленки.

При получении устойчивой пены требуется сочетание различных пенообразователей, одни из которых, обладая высокой поверхностной активностью, хорошо адсорбируются, но не создают прочных защитных слоев, другие, наоборот, обладают хорошими структурообразующими свойствами. Это же свойство ПАВ используют при химическом *пеногашении*. Поскольку пенообразование может быть нежелательным в производственных процессах, то возникает необходимость в разрушении пен или пеногашении. В основе пеногашения лежит ослабление и разрушение адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. При химическом пеногашении в качестве пеногасителей используют вещества, которые, будучи хорошо адсорбирующимся ПАВ, вытесняют пенообразователи из адсорбционных пленок, создавая менее прочные защитные слои (средние гомологи спиртов, кетоны, полиакриламиды жирных кислот и т.д.). Другие химические пеногасители, имея небольшое число ГЛБ (1-4) и попадая в слои пенообразователей, растекаются по поверхности пузырька, и, будучи гидрофобными веществами, понижают стабильность пен. Существуют также механические, термические, ультразвуковые и другие способы пеногашения.

Пены характеризуются дисперсностью, устойчивостью и кратностью.

Дисперсность пен определяют методом микрофотографирования с последующим подсчетом числа пузырьков различных фракций.

Стабильность пен определяют по времени «жизни» свободной пленки или пузырька, а также по времени разрушения столба пены.

Кратность пены β определяют как отношение объема пены V_n к объему раствора ПАВ ($V_{ж}$), пошедшего на ее образование: $\beta = V_n/V_{ж}$. «Влажные» пены сохраняют большие прослойки и пузырьки газа сферической формы, если кратность $\beta < 10$.

Для «сухих» пен с тонкими прослойками дисперсионной среды кратность может достигать 1000.

Образование пены происходит при продувании газа через жидкость. Сущность процесса пенообразования состоит в том, что пузырьки газа, окруженные адсорбционным слоем из молекул ПАВ, поднимаются к поверхности жидкости и встречают на ней пленку. Если пленка прочна, то пузырьки накапливаются на поверхности.

Практическое значение процессов пенообразования достаточно велико. Их используют в процессах флотации, при интенсификации производственных процессов, при тушении пожаров, в процессах очистки поверхностей от загрязнений, в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Широко применяются твердые пены: пенопласты, пеностекло; природная твердая пена - пемза. В фармацевтической практике используют пенные аэрозоли в качестве кровеостанавливающих средств, пенные препараты против воспаления кожных покровов, ожогов и т.п.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируют аэрозоли? В чем причина принципиальной агрегативной неустойчивости этих систем?
2. Какие системы называют суспензиями? В чем заключается сходство и различие суспензий и лиозолов?
3. Как классифицируют эмульсии? Как определить тип эмульсии?
4. Каков механизм стабилизации эмульсий поверхностно-активными веществами? твердыми эмульгаторами (порошками)?
5. Что такое пены? Какие вещества являются пенообразователями? Что называют кратностью пены?
6. Приведите примеры практического использования в фармацевтической практике микрогетерогенных систем.

ГЛАВА 29. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПАВ

§ 29.1. Классификация и общая характеристика ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие значительные размеры молекул (высокомолекулярные и коллоидные ПАВ), растворяются,

создавая *мицеллярные* растворы, относящиеся к типично лиофильным системам. Леофильные системы термодинамически устойчивы, что и определяет многие особенности их поведения, способность к самоорганизации, способы образования и разрушения и т.д.

Наиболее ценные в практическом отношении свойства ПАВ обусловлены их *дифильностью* - наличием гидрофильной и гидрофобной частей (в зарубежной литературе практикуют также название «амфильные молекулы»). Двойственность природы молекул ПАВ способствует самопроизвольному накоплению их на границе раздела фаз, где каждая из частей молекулы может взаимодействовать со средой, к которой имеет наибольшее сродство. Такая ориентация дифильных молекул отвечает минимальной энергии Гиббса системы.

В предыдущих главах неоднократно указывалось на применение ПАВ в различных целях: как диспергаторов и стабилизаторов дисперсных систем, флотореагентов, модификаторов поверхности. Широко используются ПАВ также как моющие и дезинфицирующие средства, что во многом обусловлено их способностью к образованию мицеллярных систем. Благодаря этому объем производства ПАВ составляет более 10 млн. тонн в год.

ПАВ классифицируют по разным признакам. 1. По *растворимости*. Существуют

ПАВ *водорастворимые* и *жирорастворимые*. Способность растворяться в полярной (воде) или неполярной жидкости зависит от соотношения полярной и неполярной частей ПАВ, что достаточно объективно может быть определено по величине гидрофильно-липофильного баланса - числу ГЛБ (см. §29.2).

2. По *способности молекул к диссоциации*. По способности полярной группы ПАВ к диссоциации их подразделяют на два больших класса: *ионогенные* и *неионогенные*.

Ионогенные ПАВ способны к диссоциации с образованием поверхностно-активных ионов. По данному признаку можно выделить четыре группы ПАВ:

Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) - при диссоциации образуют поверхностно-активный анион. Это щелочные соли жирных кислот (мыла) - RCOOMe , алкилсульфаты - сульфозэфиры высших спиртов и их соли типа $\text{R-O-SO}_3\text{-Me}$; алкил- и арилсульфонаты RSO_3Me - щелочные соли высокомолекулярных сульфокислот, где R обозначает углеводородный радикал типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ с числом атомов углерода $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$, а Me - ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

Анионные ПАВ занимают первое место по производству (до 60%), просты в изготовлении и являются основным компонентом моющих средств.

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) - соли аминов - $[RN+H_3]Cl$, четвертичных аммониевых оснований - $[R(CH_3)_3N+]Cl$, алкилпиридиновых соединений. Поверхностно-активные ионы таких веществ заряжены положительно.

Катионные ПАВ хорошо адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях. Отрицательный знак заряда характерен для металлов, многих минералов, пластиков, клеточных мембран, что значительно расширяет сферу применения катионных ПАВ. Анионные и катионные ПАВ не могут присутствовать одновременно в водном растворе, так как при взаимодействии крупных катионов и анионов образуются соли, плохо растворимые в воде.

Амфотерные (амфолитные) поверхностно-активные вещества (АмПАВ) - алкиламинокислоты RNH_2COOH , белки и др. В зависимости от pH раствора эти вещества могут диссоциировать как катионные ПАВ (в кислой среде) или анионные (в щелочной среде).

Цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества содержат положительно заряженную (например, аммониевую) и отрицательно заряженную (например, карбоксилат-ион) группы. К ним относятся N-алкилпроизводные аминокислот (глицин, бетаин), имидазолины. Цвиттер-ионные ПАВ занимают

промежуточное положение между ионогенными и неионогенными ПАВ

Неионогенные - НПАВ. Это вещества, молекулы которых не диссоциируют на ионы. Молекулы НПАВ дифильны, поскольку образуются, например, при взаимодействии высших спиртов, кислот или фенолов с несколькими молекулами оксида этилена. В результате получают соединения типа $R(OCH_2CH_2)_mOH$. Чем длиннее оксиэтиленовая цепочка, тем более выражены гидрофильные свойства. Растворимость НПАВ зависит от сродства к воде полярных групп: оксиэтиленовых или эфирных цепочек $-(OCH_2CH_2)_m-$. Другим примером неионогенных ПАВ, широко применяемых в медицине, являются растворимые в воде плуроники - блоксополимеры оксида этилена и оксида пропилена.

В настоящее время ПАВ - один из наиболее распространенных классов химических продуктов. Однако следует учитывать не только полезные, но и определенные экологически опасные свойства ПАВ, такие как их токсичность. Способность ПАВ аккумулироваться в живых организмах и действовать во

времени, особенно при адсорбции их на биологических мембранах, которые сами представляют собой слои из низко- и высокомолекулярных ПАВ, является важнейшим фактором, обуславливающим выбор «экологически чистых ПАВ». На биологическую активность ПАВ влияет как полярная группа, так и неполярный радикал. Гидрофобный радикал фиксируется на гидрофобных мембранных участках, а полярная группа взаимодействует с заряженной частью мембран. В связи с тем, что клеточная мембрана несет отрицательный заряд, наиболее интенсивно взаимодействуют с клетками катионные ПАВ, вплоть до изменения конформации белков и растворения липидов. В зависимости от свойств полярной группы по своей токсичности ПАВ располагаются в ряд:

КПАВ > АПАВ > НПАВ, АмПАВ

Следует, однако, помнить, что судить о токсичности ПАВ по природе функциональных группировок не всегда корректно, важно учитывать их сочетание и сферу применения. Например, КПАВ обладают очень хорошим бактерицидным действием именно за счет своей способности встраиваться в клеточную структуру микроорганизмов. 3. По способности к мицеллообразованию.

Все поверхностно-активные вещества способны к адсорбции на границе раздела фаз. Однако некоторые ПАВ проявляют еще одно важное свойство - самоагрегацию в растворах с образованием мицелл

(см. §29.3). Такие ПАВ, обладающие достаточно длинной углеводородной цепью, называют *мицеллообразующими* или *коллоидными* ПАВ.

§ 29.2. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ. Число ГЛБ

Соотношение гидрофильной и гидрофобной части в молекуле ПАВ в значительной степени определяет ее свойства и, как следствие, область применения.

Гриффин (1949) ввел полуэмпирическую систему оценки свойств одного или смеси нескольких ПАВ, в основу которой положен *гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)*. ГЛБ заключается в том, что в молекуле любого поверхностно-активного вещества имеется определенное соотношение, т.е. баланс, между гидрофильными и гидрофобными группами. Величина ГЛБ фактически определяется разностью работ адсорбции ПАВ на поверхности воды и неполярной жидкости. Поэтому в первом варианте расчета ГЛБ, предложенном Дэвисом, было использовано правило аддитивности работ адсорбции отдельных

частей молекулы по групповым числам, отражающим сродство данной группировки к воде (табл. 29.1). Величину ГЛБ (по Дэвису) находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу ПАВ:

где n — число одинаковых групп; Δ_i — групповое число групп (для гидрофильных групп $\Delta_i > 0$, для гидрофобных — $\Delta_i < 0$).

Таблица

29.1. Групповые числа атомных группировок (по Дэвису)

Гидрофильные группы	Δ_i	Гидрофобные (липофильные) группы	Δ_i
—OSO ₃ Na	38,7	—CH ₂ —	-0,475
—COONa	19,1	—CH ₃	-0,475
—COOH	2,1	—CH=	-0,475
—OH	1,9	—(CH ₂ —CH ₂ —O)—	-0,15
—O—	1,3	—CF ₃	-0,870

Фактически число ГЛБ, определяя взаимодействие с различными жидкостями, отражает растворимость ПАВ в воде (c_v) и «масле» (c_m). Тогда ГЛБ можно представить в виде:

$$N_{ГЛБ} = 7 + 0,36 \ln \left(\frac{c_v}{c_m} \right) \quad (29.2)$$

Таким

образом, согласно (29.2), величина числа ГЛБ равная 7, является пограничной для преобладания гидрофильности или гидрофобности в молекуле ПАВ. Существует мнение, что число ГЛБ не отражает истинной способности ПАВ к адсорбции, поскольку не учитывает распределение соответствующих группировок по молекуле, ее геометрию и т.д. В настоящее время предложен ряд эмпирических формул для расчета числа ГЛБ (по числам омыления, количеству конкретных гидрофильных группировок), а также методы сравнения соответствующей характеристики ПАВ по отношению к известным стандартным образцам, позволяющих на основании экспериментальных данных рассчитать число ГЛБ как отдельных ПАВ, так и их смеси. Реально величина числа ГЛБ лежит в пределах от 0 до 20, преобладание гидрофильности молекулы увеличивается с ростом числа ГЛБ, гидрофобности - с его уменьшением (табл. 29.2).

Таблица 29.2. Влияние числа ГЛБ на характер диспергируемости в воде и область применения ПАВ

Область ГЛБ	Способность диспергироваться в воде	Область применения
1–2	Отсутствует	Пеногасители
3–6	Плохая	Эмульгатор обратной эмульсии в/м (II рода)
6–8	Молокоподобная дисперсия при встряхивании	Смачивающий реагент
8–10	Устойчивая молокоподобная дисперсия	Эмульгатор прямой эмульсии м/в (I рода)
10–13	Почти прозрачная дисперсия	Эмульгатор прямой эмульсии м/в
13–18	Прозрачный раствор	Эмульгатор прямой эмульсии м/в, солюбилизатор
18–20	Прозрачный раствор	Солюбилизатор

§ 29.3. Мицеллярные растворы ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация

Многие ПАВ - мыла, моющие агенты (детергенты), таннины (или танниды - фенольные соединения растительного происхождения), некоторые красители, алкалоиды, - являясь истинно растворимыми соединениями, способны также к образованию мицеллярных коллоидных растворов¹. При большом разбавлении ПАВ находятся в растворе в виде отдельных молекул или ионов и их растворы являются истинными. С увеличением концентрации ПАВ их дифильные молекулы или ионы *ассоциируют* друг с другом и образуют агрегаты, называемые *мицеллами ПАВ* (рис. 29.1).

Мицеллообразование в растворах ПАВ связано с дифильностью их молекул и наблюдается, начиная с соединений, содержащих более 4-5 (оптимально 10-20) атомов углерода в цепи.

Процесс мицеллообразования протекает *самопроизвольно* и *обратимо*: изменяя концентрацию или температуру, можно смещать равновесие в сторону агрегации или дезагрегации, т.е. вызывать обратимые переходы:

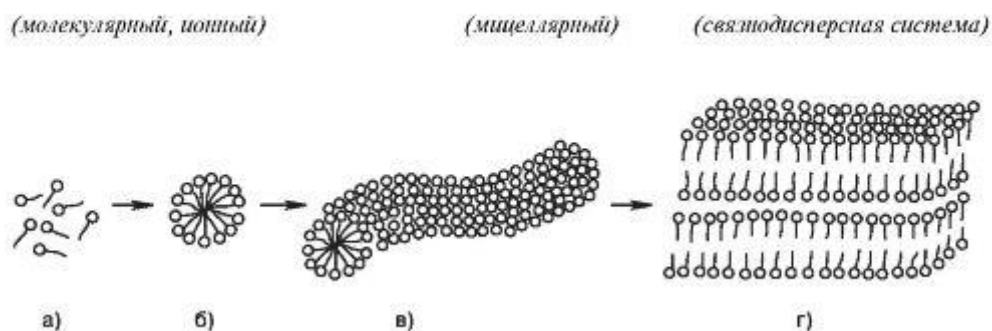


Рис.

29.1. Различные стадии мицеллообразования в растворе ПАВ:

а - мономеры, б - сферическая мицелла, в - цилиндрическая мицелла,
г - пластинчатая мицелла

¹ Ранее такие вещества называли полукolloидами, таким образом подчеркивая, что в растворе они могут находиться как в виде молекул или ионов, так и коллоидных частиц (мицелл).

Мицеллярные растворы ПАВ - это системы термодинамически устойчивые, равновесные и обратимые. Поскольку мицеллы по своим размерам соответствуют коллоидной дисперсности, эти растворы называют лиофильными дисперсными системами или ассоциативными коллоидами.

В водных растворах ПАВ движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ за счет их взаимного сродства. Неполярные радикалы объединяются друг с другом и достигают минимального контакта с водной средой. При определенной концентрации возникают мицеллы - агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов, находящиеся в термодинамическом равновесии с мономерной формой. Мицеллы характеризуются числом агрегации (числом молекул в мицелле) и мицеллярной массой, равной сумме молекулярных масс молекул, входящих в мицеллу. Например, число агрегации простейшей (сферической) мицеллы додецилсульфата натрия равно 90, лаурата натрия - 56. В водных растворах образуются *прямые* мицеллы - компактные образования, в которых гидрофобные углеводородные радикалы молекул ПАВ образуют внутреннюю область мицеллы - ее ядро, а полярные группы обращены к воде. В неводных (неполярных) средах к агрегации молекул ПАВ приводит взаимодействие их полярных групп. Образуются *обратные* мицеллы (рис. 29.2), в которых молекулы ПАВ обращены

своими гидрофобными частями к растворителю. Число агрегации в обратных мицеллах гораздо ниже, чем в прямых.

Процесс образования мицелл становится заметным выше некоторой концентрации ПАВ. Концентрацию ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора, называют *критической концентрацией мицеллообразования (ККМ)*.

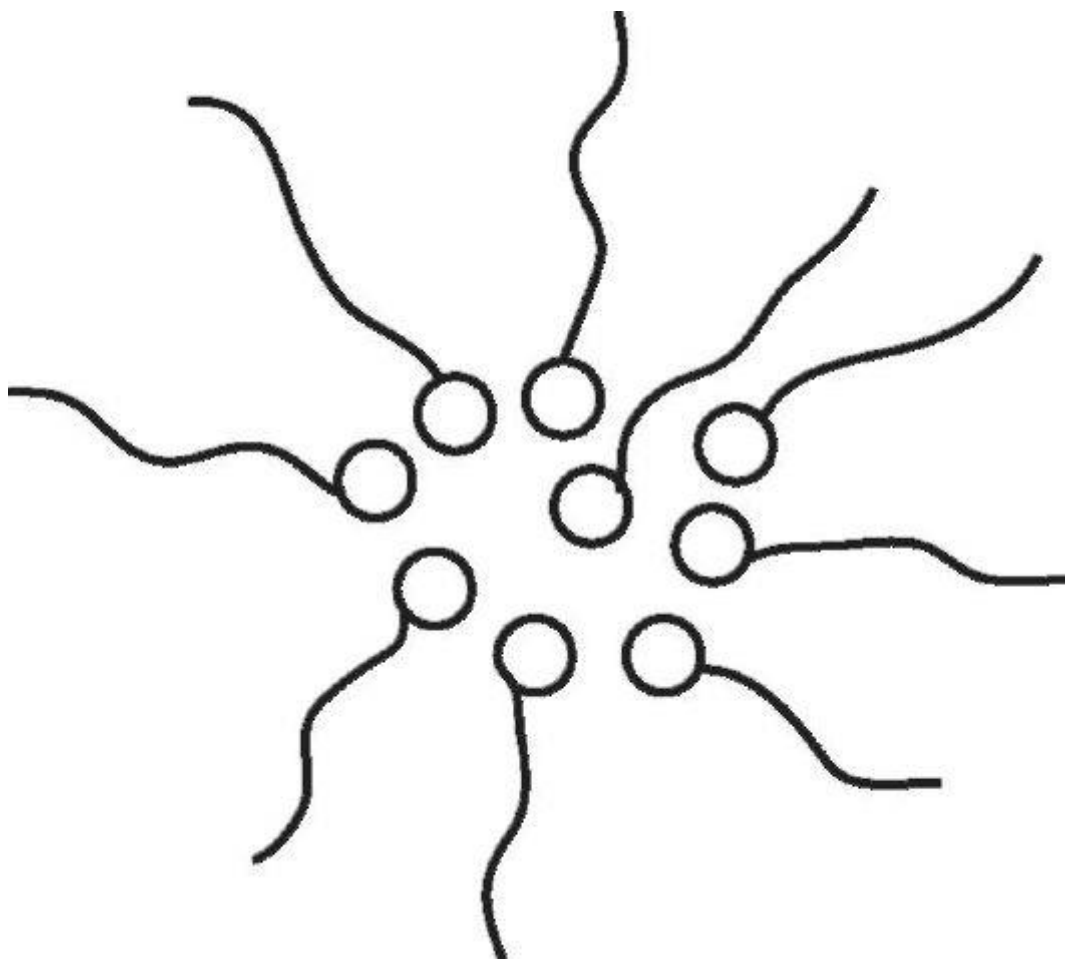


Рис.

29.2.Строение обратной мицеллы

ПАВ

Вблизи ККМ образуются сферические мицеллы, диаметр которых близок к удвоенной длине молекул ПАВ. С увеличением концентрации ПАВ сверх ККМ строение мицелл усложняется - образуются цилиндрические, затем пластинчатые мицеллы, разделенные тонкими прослойками воды (порядка 1-3 нм), размеры их растут. Когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель (рис. 29.1).

Концентрацию ПАВ, при которой коллоидный раствор ПАВ - золь переходит в

гель, можно обозначить как ККМ₂. С образованием геля система переходит в *жидкокристаллическое* состояние.

Величина ККМ является важной количественной характеристикой мицеллярных растворов ПАВ. Аналитическое ее определение основано на изучении различных свойств раствора, резко изменяющихся при образовании мицелл: поверхностного натяжения, электрической проводимости, осмотического давления, оптических свойств (рис. 29.3). Поэтому ККМ представляет собой не некоторую конкретную величину, а некоторую область концентраций, зависящую от метода определения. Так, определение ККМ по поверхностному натяжению обусловлено тем, что после образования мицелл не наблюдается дальнейшего снижения поверхностного натяжения на границе раствора с воздухом, поскольку мицеллы практически не обладают поверхностной активностью (рис. 29.3, кривая 2). Резкий спад молярной электропроводности растворов ионогенных ПАВ после ККМ обусловлено понижением подвижности мицелл в электрическом поле по сравнению с отдельными ионами (рис. 29.3, кривая 1). Аналогично образование мицелл останавливает рост осмотического давления (рис. 29.3, кривая 4) и т.д.

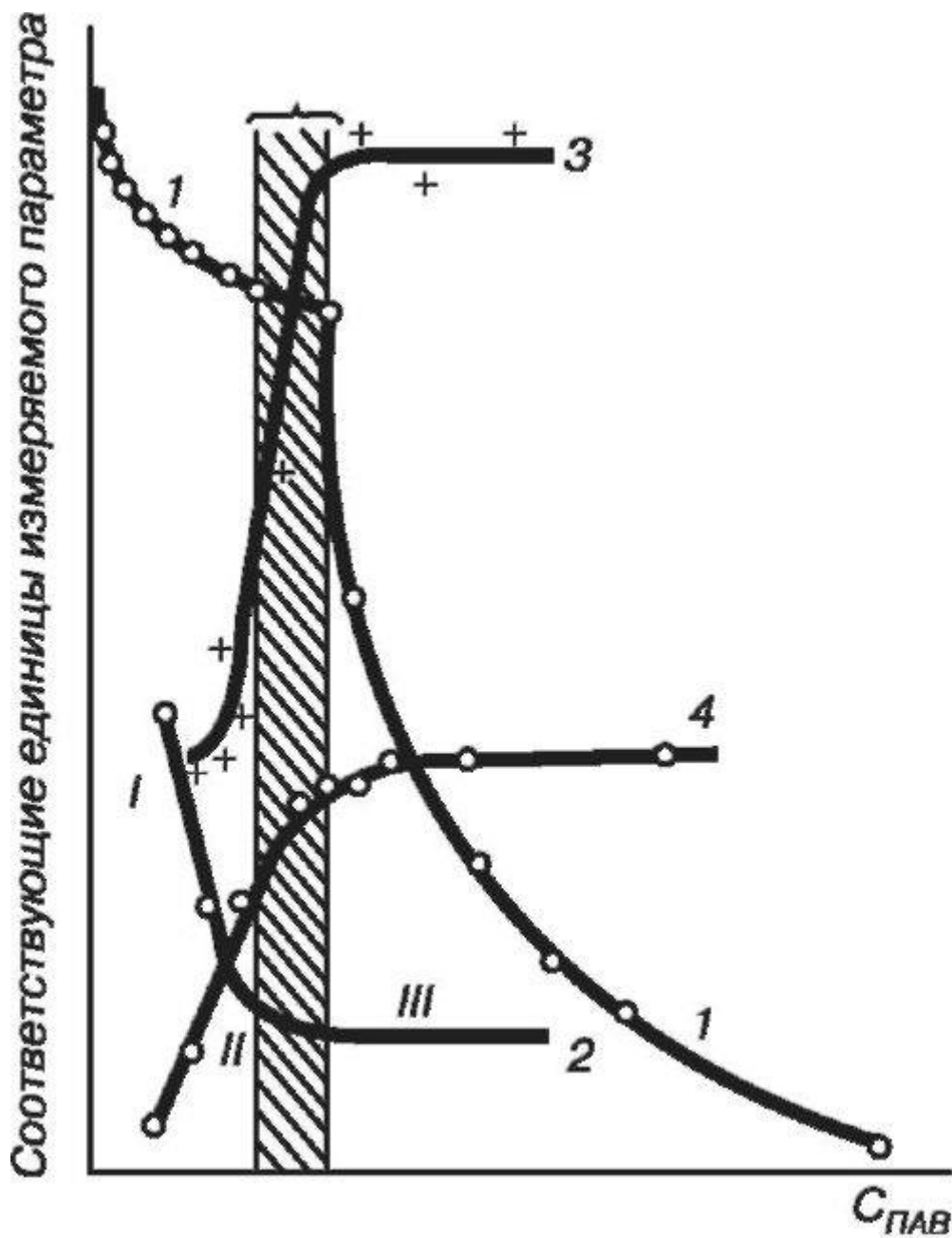


Рис.

29.3. Зависимость свойств раствора мицеллообразующего ПАВ от его концентрации: 1 - молярная электропроводность, 2 - поверхностное натяжение, 3 - моющая способность, 4 - осмотическое давление

Факторы, влияющие на ККМ.

В водных растворах образование прямых мицелл подчиняется ряду закономерностей. 1. Влияние природы ПАВ.

а) Значения ККМ для неионогенных ПАВ лежат в пределах 10^{-5} - 10^{-4} моль/л, для ионогенных они смещены в область более высоких концентраций 10^{-3} - 10^{-1} моль/л, а для липидов наоборот - в низкую - 10^{-10} - 10^{-8} моль/л.

ККМ неионогенных ПАВ при одинаковой длине цепи гораздо ниже, чем для ионогенных, поскольку не затрачивается электрическая работа при сближении однозарядных ионов на образующейся поверхности мицеллы.

б) В гомологических рядах с увеличением молекулярной массы ПАВ величина ККМ уменьшается примерно обратно пропорционально поверхностной активности (ККМ-1/g). Для соседних гомологов отношение ККМ имеет значение, близкое к коэффициенту правила Дюкло-Траубе

$$\frac{(ККМ)_n}{(ККМ)_{n+1}} \approx \beta = 3,2$$

2. Влияние

добавок электролитов.

Введение неорганических солей в растворы ионогенных и неионогенных ПАВ вызывает неодинаковый эффект. В растворах ионогенных ПАВ действие электролитов проявляется более сильно и приводит к значительному снижению ККМ. На мицеллах ионогенных ПАВ создается двойной электрический слой, аналогичный таковому на мицеллах золя, поэтому, основную роль здесь играют концентрация и заряд вводимых противоионов. Ионы, заряженные одноименно с ионами ПАВ в мицеллах, слабо влияют на ККМ. Способность ионов снижать ККМ возрастает с уменьшением их гидратированности, например $Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+$. Облегчение мицеллообразования при введении электролитов объясняется сжатием диффузного слоя противоионов, подавлением диссоциации молекул ПАВ и частичной дегидратацией ионов ПАВ. Понижение заряда мицеллы ослабляет электростатическое отталкивание и облегчает присоединение новых молекул к мицелле. На мицеллообразование неионогенных ПАВ введение электролитов оказывает слабое влияние. В состоянии равновесия получено следующее уравнение, определяющее влияние длины цепи (n_c) и концентрации электролита ($c_{эл}$) на ККМ при $T = const$:

$$\ln ККМ = A - Bn_c - K \ln c_{эл} \quad (29.3)$$

где A, B, K -

константы.

3. Влияние полярных органических веществ.

На величину ККМ влияют добавки полярных органических веществ: спиртов, ацетона и др. Характер влияния зависит от их молекулярной массы.

Низкомолекулярные соединения (метанол, ацетон) усиливают растворяющее действие среды, и ККМ повышается. Длинноцепочечные спирты снижают ККМ.

4. Влияние температуры на ККМ.

Температура по-разному влияет на ККМ ионогенных и неионогенных ПАВ. Повышение температуры в случае ионогенных ПАВ усиливает тепловое движение частиц, что препятствует их агрегации. В то же время интенсивное тепловое движение уменьшает гидратацию полярных групп ионов ПАВ, способствуя их объединению в мицеллы. В случае неионогенных ПАВ повышение температуры приводит к уменьшению ККМ.

Солюбилизация. Интересным и важным свойством водных растворов ПАВ, в которых присутствуют мицеллы, является их способность растворять значительные количества нерастворимых в воде углеводородов типа бензола или гептана, различных масел и олеофильных твердых веществ, молекулы которых внедряются внутрь мицелл. Аналогичным образом обратные мицеллы обладают способностью растворять полярные вещества (например, воду).

Процесс растворения в мицеллярных системах нерастворимых в чистых жидкостях соединений называют *солюбилизацией* или *коллоидным растворением*. Поглощаемое вещество называют *солюбилизатом*, поверхностно-активное вещество - *солюбилизатором*, получающиеся при этом явления прозрачные устойчивые во времени растворы - *солюбилизированными системами*.

Солюбилизация протекает самопроизвольно, так как сопровождается убылью энергии Гиббса системы и является термодинамически обратимым и равновесным процессом. При данных концентрации ПАВ и температуре солюбилизат поглощается до тех пор, пока не наступит состояние насыщения системы. Количественной характеристикой солюбилизации является солюбилизационная емкость (s):

LAB

где n_s -

число молей солюбилизата в системе, $n_{ПАВ}$ - число молей ПАВ, образующих данную мицеллу. Солюбилизационная емкость может достигать значительных величин. Например, н-октан при комнатной температуре имеет растворимость в

воде не более 0,0015%, а в мицеллярном растворе олеата натрия - до 2%. Причем количество солюбилизированного вещества растет с увеличением концентрации ПАВ, в то время как солюбилизационная емкость мицелл постоянна.

К равновесному состоянию раствор ПАВ с солюбилизированным углеводородом может прийти либо при прямом введении определенного количества углеводорода, либо при разбавлении раствора ПАВ, предварительно насыщенного углеводородом.

Размещение молекул солюбилизата внутри мицелл зависит от их химической природы. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл (рис. 29.4. а), ароматические - между ядром мицеллы и ее периферической (полярной) частью, слабополярные вещества с относительно короткой цепью закрепляются вблизи оболочки

(рис. 29.4 б).

Значение мицеллярных растворов ПАВ для биологических систем и практики определяется главным образом способностью мицелл солюбилизировать различные вещества. Кроме того, в настоящее время мицеллы рассматривают как модели биологических мембран благодаря сходству некоторых свойств структуры мембран и мицелл. Способность мицеллярных растворов к лабильности, т.е. изменению мицелл, их пе-

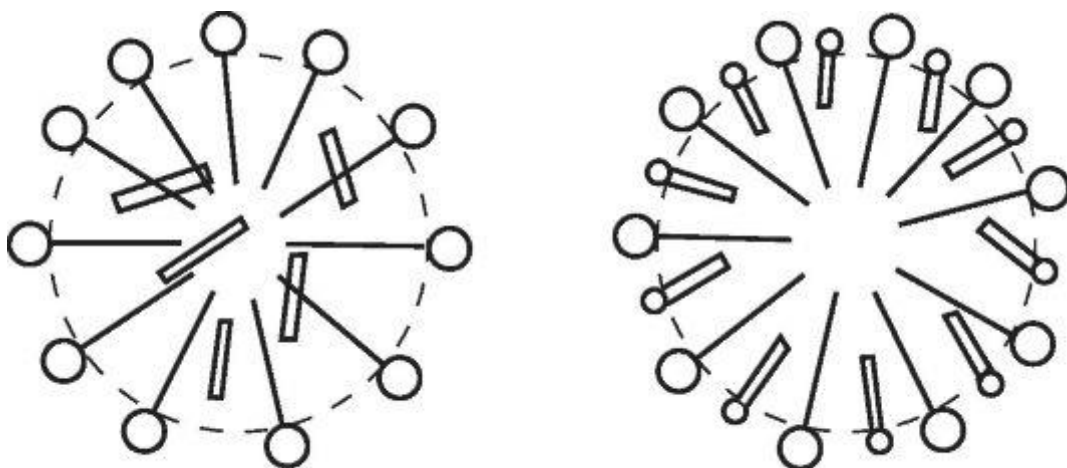


Рис. 29.4. Солюбилизация в прямых мицеллах ПАВ: а - неполярного вещества, б - полярного вещества

рестройке, направленной ориентации в различных полях, структурообразованию, а также их влияние на протекание биохимических реакций, являются важнейшими свойствами, обуславливающим

жизнедеятельность биологических систем, являющихся, по существу, лиофильными коллоидными системами (недаром И.И. Жуков называл человека «ходячим коллоидом»).

Мицеллы солей желчных кислот играют важную роль в транспорте и адсорбции липидов, являются солюбилизаторами холестерина, обеспечивают вывод лекарств из организма. Примеры практического применения мицелл ПАВ многообразны. Мицеллярные системы обладают сильным моющим действием. При сухой химической чистке происходит солюбилизация обратными мицеллами полярных загрязнений с тканей; прямыми мицеллами солюбилизируются жирные углеводородные загрязнения, на чем основано *моющее действие* ПАВ.

Применение солюбилизаторов в фармации позволяет готовить лекарственные формы с нерастворимыми в воде лекарственными веществами. Это группы цитостатиков, гормональных препаратов, нерастворимые в воде витамины АиЕ. Присутствие мицелл ПАВ изменяет скорость всасывания лекарств, уменьшает концентрацию свободного лекарства. Солюбилизатором является Твин-80, желчные кислоты и т.д. При использовании Твин-80 получены инъекционные растворы гормонов (взамен таблеток), водные растворы камфары (взамен масляных), оксиэтилированные эфиры сорбитана использованы при создании солюбилизаторов барбитуратов и аспирина и т.д. Быстрое и полное всасывание лекарственного вещества может привести к снижению дозировки лекарственного вещества и возможности снижения побочного действия. (В случае с камфарой водные растворы, назначаемые больным при сердечно-сосудистых заболеваниях, плохо рассасываются и нередко образуют олеомы - опухоли, которых нет при введении водных растворов камфары).

Однако применение солюбилизованных систем в медицине требует чрезвычайной осторожности. Слишком высокие концентрации ПАВ могут вызвать повреждения тканей и снижение терапевтической активности лекарства. Но главная опасность применения таких систем как носителей лекарств состоит в том, что они очень лабильны, при введении в организм происходит их разбавление, мицеллы распадаются и солюбилизованное лекарство выпадает в осадок. Как следствие, в фармацевтической промышленности в качестве солюбилизаторов используют преимущественно неионогенные ПАВ, ввиду их слабой реакции на ионный состав среды, избирательной эмульгирующей и стабилизирующей способности, относительно низкой токсичности.

Липосомы. Большое значение в фармацевтической и косметической практике в последнее время приобрели *липосомы* - микрокапсулы диаметром 10^{-7} - 10^{-5} м, содержащие внутри воду, окруженную одним или несколькими бислоями из молекул фосфолипидов или сфинголипидов. Фактически липосомы образуются вследствие диспергирования пластинчатых мицелл (например, ультразвуком). Липосомы по природе компонентов и структуре подобны клеткам живых тканей, поэтому могут использоваться как в качестве модельных структур, так и носителей различных лекарств, солюбилизованных в бислоях. Обладая сродством к клеточным тканям, они целенаправленно переносят лекарство к соответствующим органам, при этом либо сливаясь с клеточной мембраной, либо проникая внутрь ее.

Микроэмульсии и мицеллярный катализ. В настоящее время широкое распространение получили мицеллярные системы в виде *микроэмульсий*. Такие эмульсии содержат капли дисперсной фазы размером не более 10-100 нм (область наноразмеров, поэтому системы практически прозрачные или слабо опалесцирующие) и образуются самопроизвольно в присутствии мицеллообразующих ПАВ. Они, благодаря резкому понижению поверхностного натяжения, являются лиофильными, термодинамически устойчивыми системами, в которых сферические мицеллы ПАВ насыщены углеводородом (прямые микроэмульсии) или водой (обратные микроэмульсии). Одним из наиболее известных примеров химических процессов в наноразмерных системах является химические реакции в мицеллах. В мицеллярных растворах и микроэмульсиях локальные концентрации солюбилизованных низкомолекулярных веществ могут на несколько порядков превышать их средние объемные концентрации. Именно с этим связано явление ускорения химических реакций в мицеллярных растворах, которое известно как *мицеллярный катализ*. Мицеллярный катализ применяют для разнообразных химических реакций. Важным самостоятельным направлением является изучение каталитических функций ферментов, включенных в обратные мицеллы ПАВ. Мицеллярный катализ исследуется также как модель ферментативного катализа.

§ 29.4. Применение ПАВ в фармации

Поверхностно-активные вещества заняли важное место в производстве мягких лекарственных форм как стабилизаторы и солюбилизаторы. Применение их для медицинских целей выдвигает ряд требований: 1) отсутствие токсичности; 2)

стойкость против воздействия микроорганизмов и в процессе хранения; 3) отсутствие запаха, вкуса и окраски;

4) доступность и возможность получения из отечественного сырья;

5) эффективная стабилизирующая, солюбилизующая, смачивающая и моющая способность.

Из анионных ПАВ в фармации применяют мыла - соли высших карбоновых кислот ($n_c = 12-18$) с щелочными и щелочноземельными металлами. Мыла служат эмульгаторами I и II рода, солюбилизаторами, стабилизаторами мазей и кремов.

Катионные ПАВ - соли аммониевых, сульфониевых и фосфониевых оснований - используют в фармации как бактерицидные, фунгицидные и дезинфицирующие средства.

Из неионогенных ПАВ в фармации применяют твины (эмульгаторы I рода, солюбилизаторы гормонов, масел, витаминов, антибиотиков), плуроники (солюбилизаторы витаминов, антибиотиков, шампуней и зубных паст).

Широко применяют в фармацевтической практике маслорастворимые неионогенные ПАВ, образованные на основе одноатомных спиртов алифатического ряда (додецилового $C_{12}H_{25}OH$, тетрадецилового $C_{14}H_{29}OH$, октадецилового $C_{18}H_{37}OH$). Они являются эффективными эмульгаторами II рода.

Особого внимания заслуживают жирсахара (сложные эфиры сахарозы и одноосновных высших карбоновых кислот). Они не раздражают слизистые, не вызывают жжения глаз, их употребляют в зубных пастах, шампунях, мылах и моющих средствах. Некоторые жирсахара используют для образования кишечнорастворимых покрытий на таблетках с целью защиты их от воздействия желудочного сока. Таким образом, применение ПАВ имеет существенное значение для фармацевтической промышленности.

Вопросы для самопроверки

1. Какое строение имеют мицеллы ПАВ в разбавленном и концентрированном водном растворе? Имеется ли отличие от мицеллы гидрофобного золя?
2. Какие коллоидные ПАВ называют анионными? катионными? В чем их отличие? Приведите примеры.
3. Что такое ККМ? Какими способами можно определить эту величину?
4. От каких параметров ПАВ зависит величина ККМ?

5. В чем состоит механизм солюбилизации? Используется ли это явление в практике?

ГЛАВА 30. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВМС

Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) принципиально отличны от коллоидных систем. Растворы ВМС (*молекулярные коллоиды*) представляют собой гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, образующиеся самопроизвольно при растворении ВМС в хорошо взаимодействующим с ним растворителе. Это истинно молекулярные растворы. Однако при всех различиях их объединяет с коллоидными системами такой важный признак, как размер частиц. Молекулы ВМС - макромолекулы; как и коллоидные частицы, состоят из многих тысяч атомов. С этим связаны схожесть оптических свойств, малая скорость диффузии, низкое осмотическое давление у тех и других систем. Следует отметить, что в определенных условиях (например, при замене растворителя) ВМС способны образовывать не только истинные растворы, но и типично коллоидные системы - золи.

Особые свойства, обусловленные природой и структурой макромолекул, наблюдаются у ВМС не только в растворах (высаливание, коацервация, анизотропия вязкости), но и в твердом состоянии (набухание, эластичность).

§30.1. Классификация ВМС. Структура, форма и гибкость макромолекул

К высокомолекулярным веществам относят соединения с молекулярной массой порядка 10^4 - 10^6 и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получают синтетически в процессах полимеризации и поликонденсации (пластмассы, синтетические волокна).

Молекулы ВМС чрезвычайно велики и носят название *макромолекул*. Природные ВМС (биополимеры) характеризуются постоянным значением молекулярной массы. В отличие от них синтетические полимеры всегда являются полидисперсными системами, так как состоят из смеси макромолекул, различных по длине и массе. Поэтому молекулярная масса таких полимеров представляет собой *среднее значение M*.

Количественное изменение молекулярной массы приводит к качественному скачку - появлению новых свойств полимера, которых не было у низкомолекулярного мономера: высокой *пластичности* и *эластичности*.

Практически важные свойства ВМС тесно связаны с их строением. Различают три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная, пространственная.

Линейные полимеры (натуральный каучук) построены из длинных цепей одномерных элементов (рис. 30.1 а).

Разветвленные полимеры имеют цепи с боковыми ответвлениями (рис. 30.1 б). Так построены молекулы крахмала.

Пространственные полимеры представляют собой трехмерную сетку (рис. 30.1 в), которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями (например, формальдегидные смолы). Из пространственных полимеров в особую группу выделяют полимеры со сшитой струк-

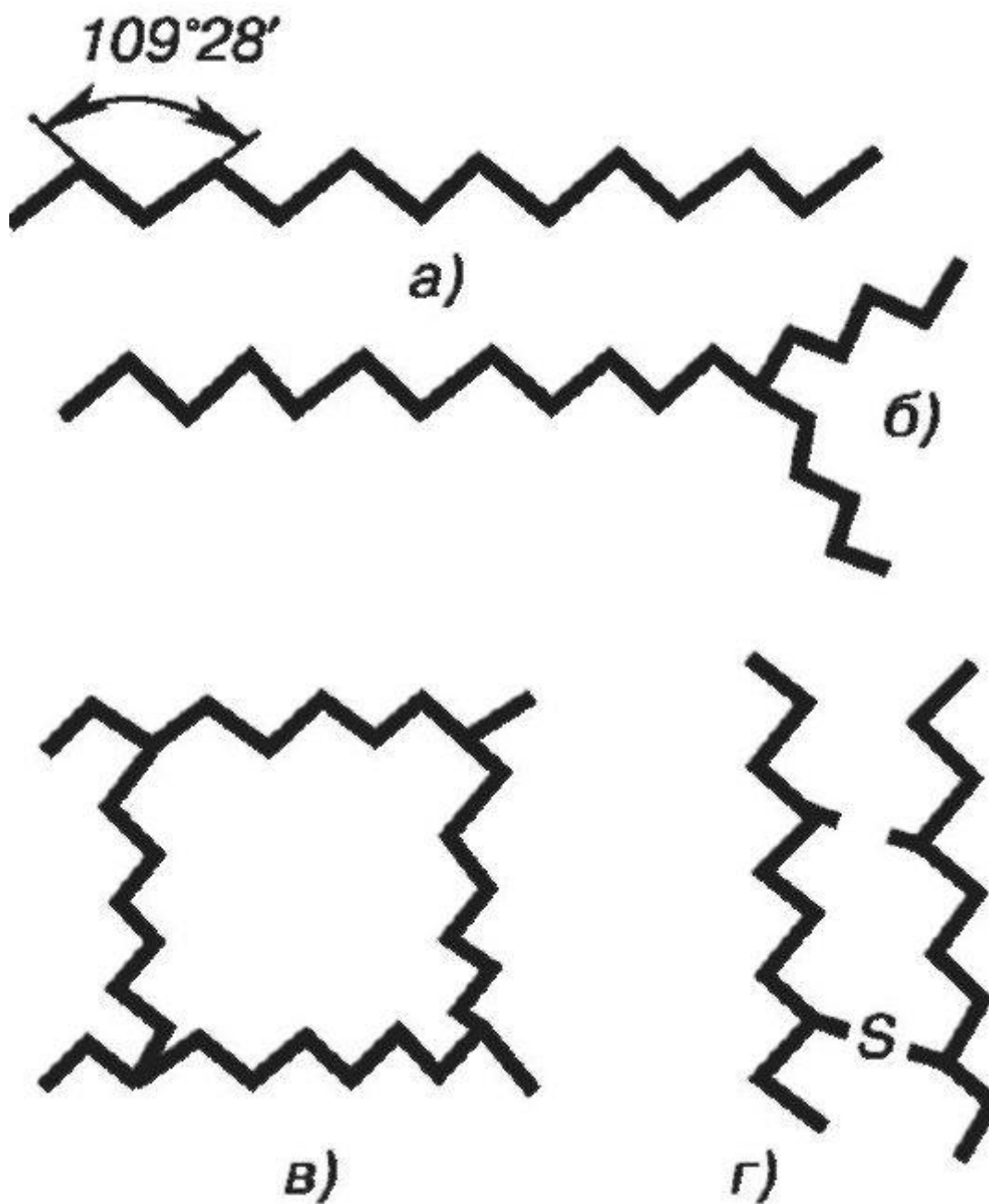


Рис.

30.1.Схемы строения макромолекул полимеров а - линейного, б - разветвленного, в - пространственного, г - сшитого

турой, цепи которых сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (рис. 30.1 г). Такую структуру имеет, например, резина.

Специфические свойства полимеров обусловлены главным образом двумя особенностями:

1. Существованием двух типов связей. Это *химические* связи, соединяющие атомы в цепи макромолекул (с энергией взаимодействия порядка сотен кДж/моль), и *межмолекулярное взаимодействие*, обуславливающее

«сцепление» отдельных макромолекул. Межмолекулярное взаимодействие обусловлено наличием более слабых сил (ван-дер-ваальсовых, водородных и др.) с небольшой энергией - порядка единиц или десятков кДж/моль.

2. Гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

Рассмотрим факторы, влияющие на гибкость цепи макромолекулы. Простейшей моделью углеродной цепочки является молекула насыщенного углеводорода. В такой цепочке атомы углерода соединены одинарной валентной связью С-С, около которой происходит вращательное движение звеньев. Величина валентного угла $109^{\circ}28'$ между тремя соседними атомами углерода, соединенными « σ -связью, остается постоянной (рис. 30.2). Вся цепочка располагается не в плоскости, а в пространстве, и имеет зигзагообразную форму. За счет поворота звеньев макромолекула принимает различные *конформации* (глобулы, клубки или растянутые формы). *Конформации* - энергетически неравноценные формы молекул, возникающие при простом повороте звеньев без разрыва химической связи. Поскольку конформации энергетически неравноценны, а вращение звеньев из-за взаимодействия атомных группировок может быть ограниченным, для перехода из одной конформа-

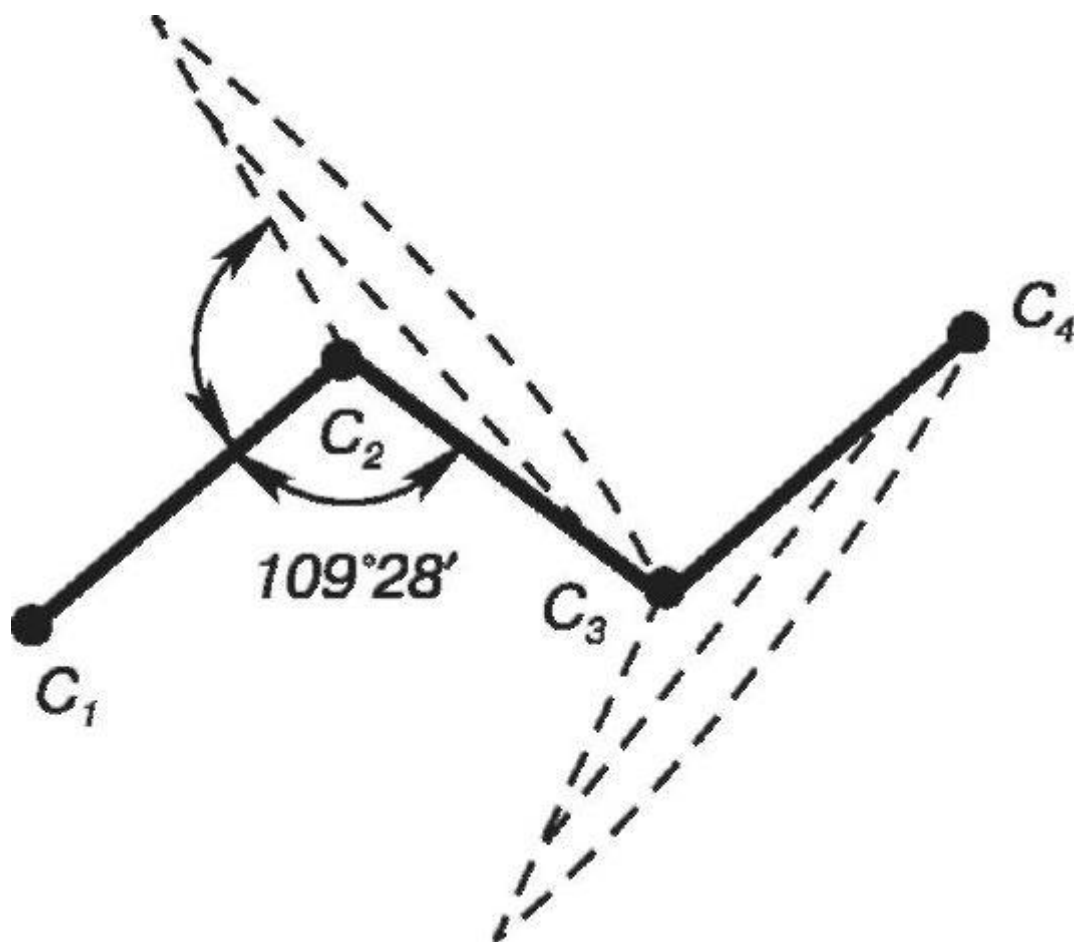


Рис.

30.2. Вращение звеньев макромолекулы с фиксированным валентным углом

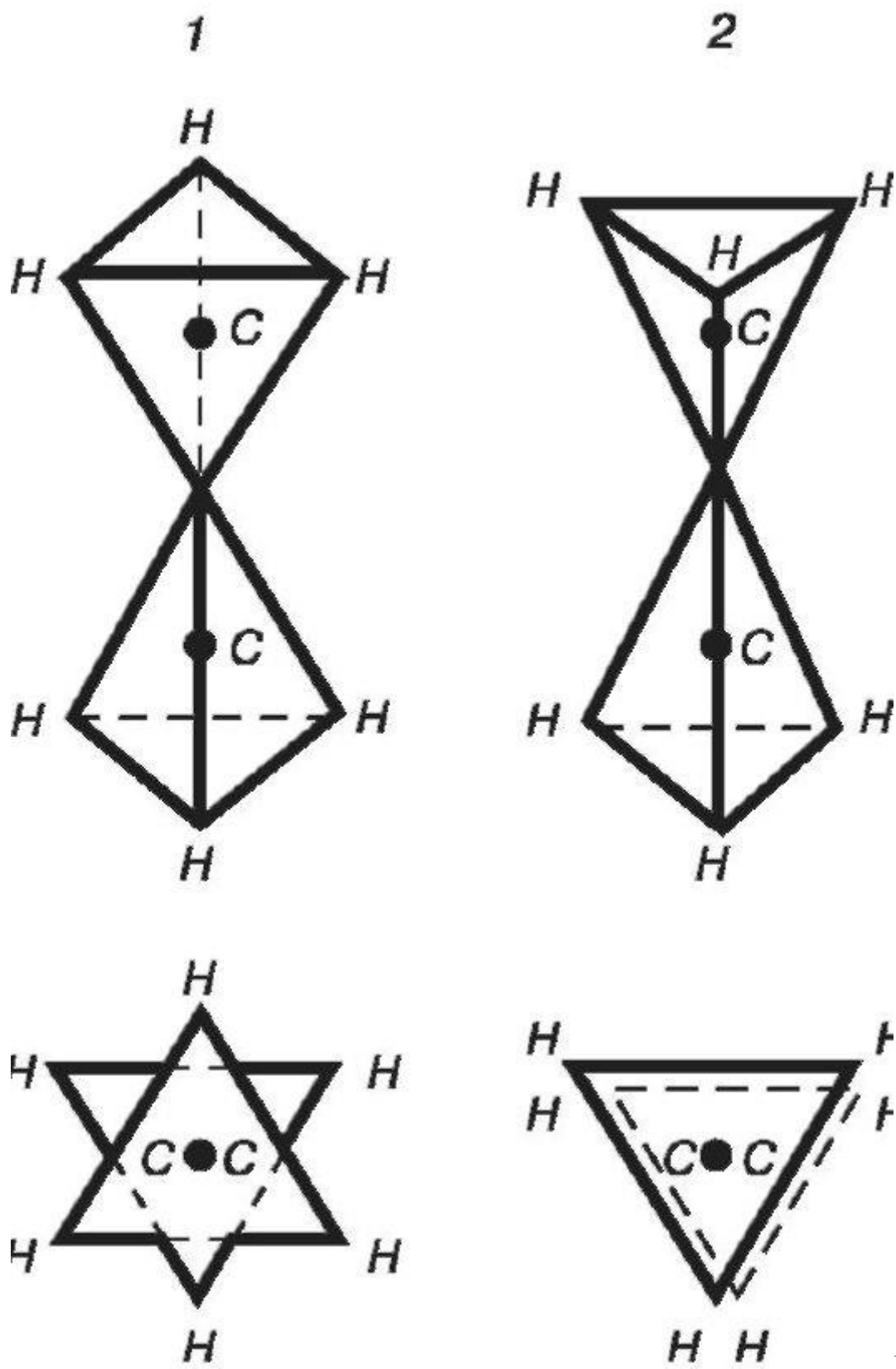


Рис.

30.3.Схема пространственного расположения атомов в молекуле этана
 ции в другую следует преодолеть *энергетический барьер вращения.*

Причины возникновения энергетического барьера можно понять на примере
 рассмотрения простейшего углеводорода, имеющего цепь из двух атомов

углерода, - этана (рис. 30.3). Молекулу этана, состоящую из двух групп CH_3 , можно представить как комбинацию из двух тетраэдров, соединенных вершинами, при которых отсутствуют атомы водорода. Место соединения этих вершин соответствует одинарной валентной связи С-С, вокруг которой звенья могут свободно вращаться и занимать различные положения относительно друг друга. На рис. 30.3 представлены предельные возможные конформации, которым отвечают разные энергетические состояния молекулы этана. В цис-положении (2) атомы водорода обоих звеньев взаимно разделены кратчайшим расстоянием и, следовательно, их взаимодействие друг с другом будет максимальным. Это соответствует минимальной потенциальной энергии этана U_2 . В транс-положении (1) расстояние между атомами водорода наибольшее, энергия взаимодействия минимальная, а потенциальная энергия молекулы

максимальная (U_1). Очевидно, что поворот звеньев и переход молекулы из конформации 2 в конформацию 1 отвечает изменению потенциальной энергии $\Delta U = U_1 - U_2$. Величина ΔU носит название потенциального (энергетического) барьера вращения и служит мерой термодинамической гибкости полимерных цепей. Чем меньше величина ΔU , тем легче происходит вращение, и цепь является более гибкой. Полимеры с гибкими макромолекулами легко деформируются, но при этом обладают свойством эластичности - способностью постепенно возвращаться в исходное состояние после снятия нагрузки.

Повышение энергетического барьера приводит к увеличению жесткости макромолекул. Наименьшим барьером вращения и наибольшей гибкостью характеризуются цепи неполярных незамещенных углеводородов ($\Delta U = 1-3$ кДж/моль). Введение полярных заместителей ($-\text{CONH}-$, $-\text{CONH}_2-$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$ и др.) увеличивает высоту энергетического барьера и повышает жесткость цепей. Это объясняется тем, что введение полярных групп усиливает взаимодействие звеньев как внутри макромолекул (внутримолекулярные взаимодействия), так и между соседними макромолекулами (межмолекулярные взаимодействия). Следовательно, гибкость цепей полимеров зависит от химического строения цепи, природы заместителей, их числа и распределения по длине цепи, числа звеньев в цепи. Кроме того, гибкость цепей полимеров зависит от температуры, природы растворителя и межмолекулярных взаимодействий макромолекул. Так, неполярные и слабополярные макромолекулы имеют достаточно высокую эластичность уже при низких температурах, в то время как в сильнополярных или имеющих крупные

заместители полимерах (полистирол) эластичность наблюдается только при достаточно высоких температурах. Таким образом, температура существенным образом влияя на энергетические параметры ВМС, изменяет их свойства и *фазовые состояния*.

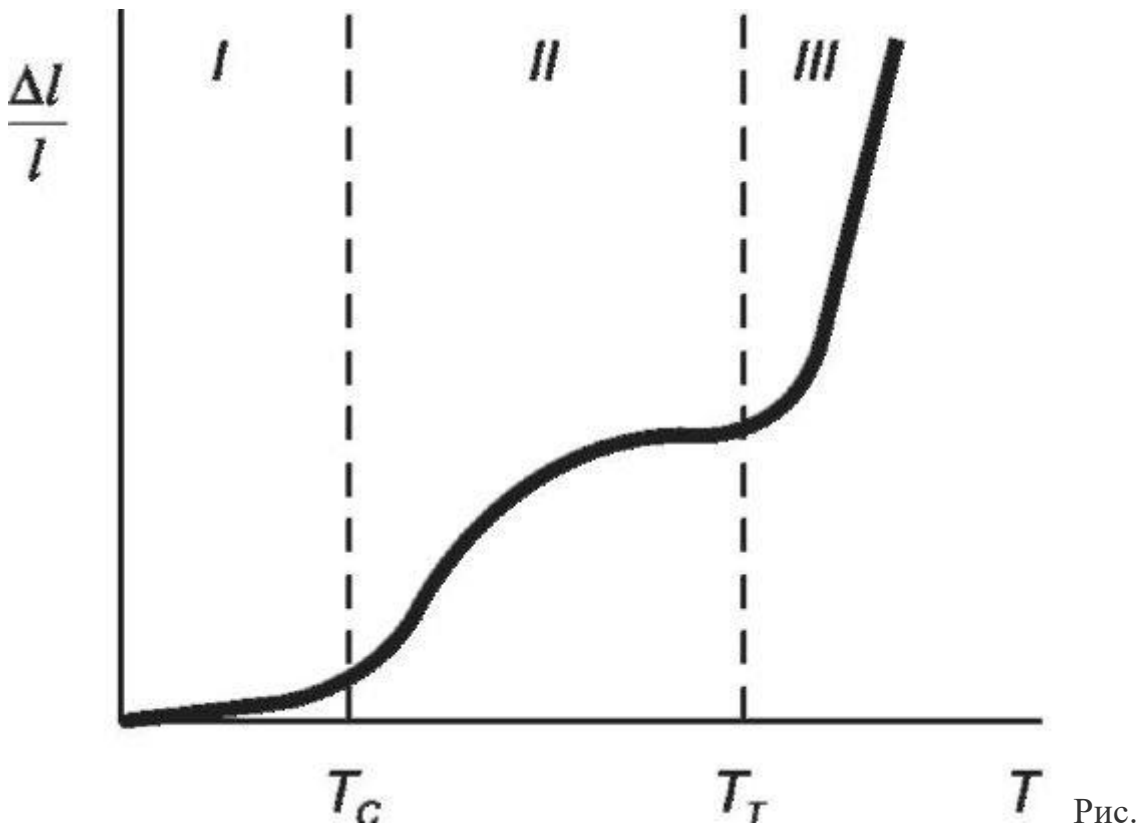
§ 30.2. Фазовые состояния ВМС

По сути, понятие фазового состояния для полимера означает определенную его структуру и характер взаимного расположения молекул. У полимеров отсутствует газообразное состояние по причине слишком больших размеров молекул, которые не могут испаряться. Твердые полимеры существуют *в кристаллическом или аморфном состояниях*.

Кристаллическое состояние характеризуется дальним порядком в расположении частиц, т.е. порядком, в сотни и тысячи раз превышающим размеры самих частиц. В кристаллическом состоянии все молекулы ВМС находятся в одинаковой конформации, образуют однообразные надмолекулярные структуры - стержни, пластинки и т.д.

Типичным для полимеров является *аморфное* фазовое состояние, которое для линейного полимера в зависимости от температуры имеет три *физических* состояния: *упруго-твердое* (стеклообразное), *высокоэластичное* (каучукообразное) и *пластическое* (вязкотекучее). Взаимные переходы этих состояний сопровождаются изменением механических свойств полимера и изображаются в виде *термомеханических кривых*. На рис. 30.4 приведена зависимость относительной деформации $\Delta l/l$ от температуры для линейного полимера. Деформация выражена отношением приращения длины Δl образца полимера при наложении нагрузки к исходной длине l того же образца. На кривой четко различаются три области *I, II, III*, границами между которыми служат два характерных значения температуры: T_c - температура стеклования и T_T - температура текучести. Область низких температур T соответствует *стеклообразному* или *упруготвердому* состоянию полимера, который является жестким и почти не деформируется. Жесткость полимера связана с малой величиной кинетической энергии звеньев (kT) по сравнению с энергетическим барьером вращения ΔU ($\Delta U \gg kT$). Звенья при этом не обладают вращательным движением, так как не могут преодолеть барьер, а проявляют лишь колебательное движение около положения равновесия.

Повышение температуры до T_c уменьшает отношение $\Delta U/(kT)$ до такой величины, при которой становится возможным поворот звеньев вокруг связи С-С, что соответствует условию $\Delta U \leq kT$. Цепи становятся гибкими, в них начинает проявляться микроброуновское движение, и полимер переходит в *высокоэластичное* (каучукообразное) состояние



30.4. Термомеханическая кривая

(область II). В интервале температур от T_c до T_T проявляется такое ценное свойство, как *эластичность*. Свойство эластичности связано с тем, что между цепями полимера *сохраняются* межмолекулярные связи по всей их длине, поэтому цепи не могут перемещаться друг относительно друга, но они приобретают гибкость за счет подвижности отдельных участков цепи. Такое состояние способствует легкой деформируемости полимера, т.е. большим значениям удлинения Δl .

У разных полимеров интервал $T_c - T_T$ и абсолютные значения T_c и T_T не одинаковы. Между тем температура стеклования характеризует такое важное свойство, как морозостойкость. Морозостойкие материалы сохраняют эластичность при низких температурах. Чем ниже T_c полимера, тем более он морозостоек. Например, для натурального каучука $T_c = -73^\circ\text{C}$, для нейлона $T_c = -47^\circ\text{C}$.

При дальнейшем нагревании образца полимера он достигает температуры текучести T_m , которая означает переход в *вязкотекучее* состояние (область III, рис. 30.4). Это обусловлено *ослаблением* межмолекулярного взаимодействия цепей в результате повышения их кинетической энергии. Для этой области термомеханической кривой характерно соотношение $kT \gg \Delta U$. Под действием приложенного усилия макромолекулы взаимно смещаются и после снятия нагрузки *не возвращаются* в исходное состояние. Полимер деформируется необратимо.

Способность полимера к необратимой деформации называют *пластичностью*.

Необратимую деформацию, заключающуюся в постепенном перемещении цепей отдельными участками относительно друг друга, называют *пластическим течением*. При таком течении нарушаются межмолекулярные связи между цепями.

Характер термомеханических кривых зависит не только от природы полимера, но и от его молекулярной массы, т.е. от числа звеньев в макромолекуле.

Зависимости деформации от температуры для линейного полимера с различным числом звеньев в цепи не идентичны (рис. 30.5). Как видно, температура стеклования почти не зависит от общей длины цепи. Это можно объяснить тем, что в процессе нагревания T_c соответствует появлению вращательного движения звеньев цепи, но почти не связана с взаимодействиями между цепями.

Температура текучести T_T , отвечающая началу движения полимерных цепей, оказывается в сильной зависимости от длины цепи. При числе звеньев в цепи около 100 T_T практичес-

ки совпадает с T_c . Это означает, что полимерам с короткими цепями присущи только два состояния: стеклообразное и вязкотекучее. По мере роста длины цепи увеличивается интервал температур $T_c - T_T$, усиливаются эластические свойства полимера. Как показали работы В.А. Каргина, зависимость между степенью полимеризации и величиной интервала $T_c - T_T$ настолько явная, что ее можно использовать для определения молекулярной массы полимеров, причем этот метод не требует растворения полимера.

§ 30.3. Взаимодействие ВМС с растворителем. Набухание

Взаимодействие ВМС с растворителем начинается с процесса *набухания*, который либо останавливается на определенной стадии, либо заканчивается растворением полимера.

Набухание. *Набухание* - самопроизвольный процесс поглощения полимером растворителя, сопровождаемый увеличением его объема и массы. При контакте полимера с растворителем начинается взаимная диффузия молекул растворителя в полимер, а макромолекул полимера в растворитель. Однако скорость диффузии в одном и другом направлениях будет различаться в той же пропорции, что и размеры, а также подвижности диффундирующих частиц. Резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС является причиной набухания.

Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая может иметь объемное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V}{V_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{m}{m_0} \quad (30.1)$$

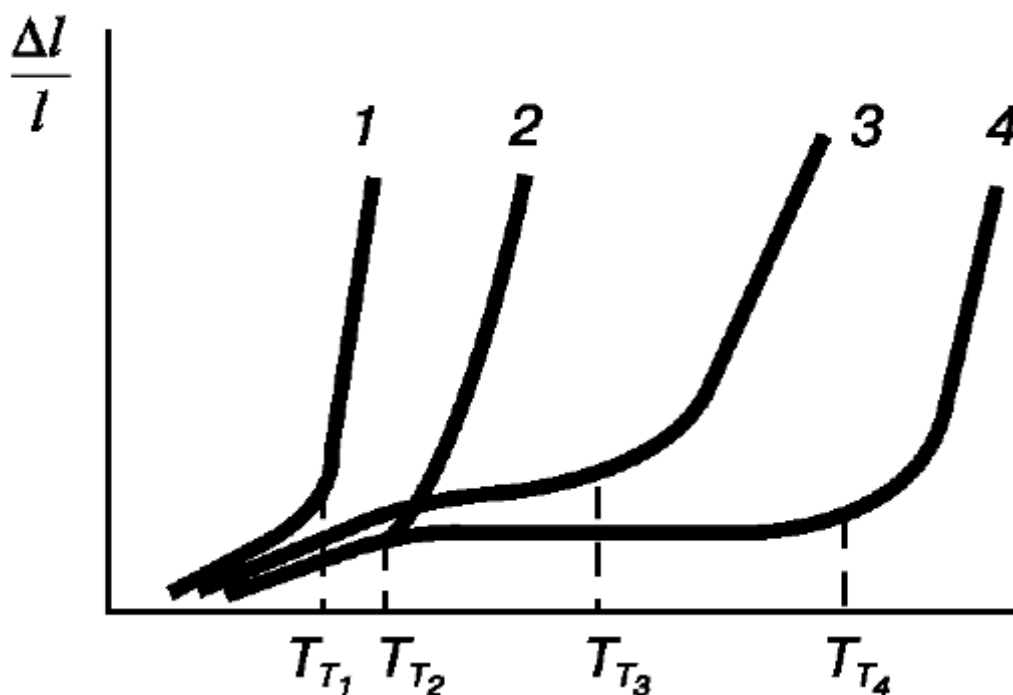


Рис.

30.5. Зависимость деформации от температуры для полимеров с различным числом звеньев n в цепи: 1 - $n = 100$; 2 - $n = 1000$; 3 - $n = 10\,000$; 4 - $n = 60\,000$

где V_0 и V , m_0 и m - соответственно объемы и массы исходного и набухающего полимера.

Более точным является определение α по ее массовому выражению, так как в этом случае результаты измерений не зависят от явления *контракции*. Последнее заключается в том, что объем системы (здесь - набухшего полимера) оказывается меньше, чем сумма объемов отдельно взятых компонентов (в

данном случае - ВМС и растворителя). В основе явления контракции лежит образование ориентированных слоев растворителя (сольватных слоев) на поверхности молекул ВМС. Поскольку плотность вещества в сольватных слоях в связи с упорядоченностью выше, чем в объемной жидкости, то и занимаемый ею объем в сольватных слоях значительно меньше, чем в свободном виде. Явление контракции заметно проявляется при набухании полярных ВМС в полярных растворителях, где сольватные слои достигают размеров в несколько десятков нанометров.

В зависимости от условий полимер может увеличивать свою массу и объем в 10-15 раз. Помимо этого, набухание может быть *ограниченным* или *неограниченным*. На рис. 30.6 представлены кинетические кривые для обоих случаев. При *ограниченном* набухании (кривая 1), объем набухшего полимера (V) достигает предельного значения, после чего набухание не зависит от времени (так набухает желатин в холодной воде или резина в бензоле). В результате ограниченного набухания полимер переходит в состояние *студня* - структурированной дисперсной системы.

Кинетическая кривая при неограниченном набухании содержит максимум (кривая 2), после которого объем набухшего полимера падает до нуля в результате постепенного *растворения* полимера (желатин в горячей воде или каучук в бензине).

Ограниченность или неограниченность набухания определяются соотношением энергий связей в полимере с энергией сольватации и энтропийным

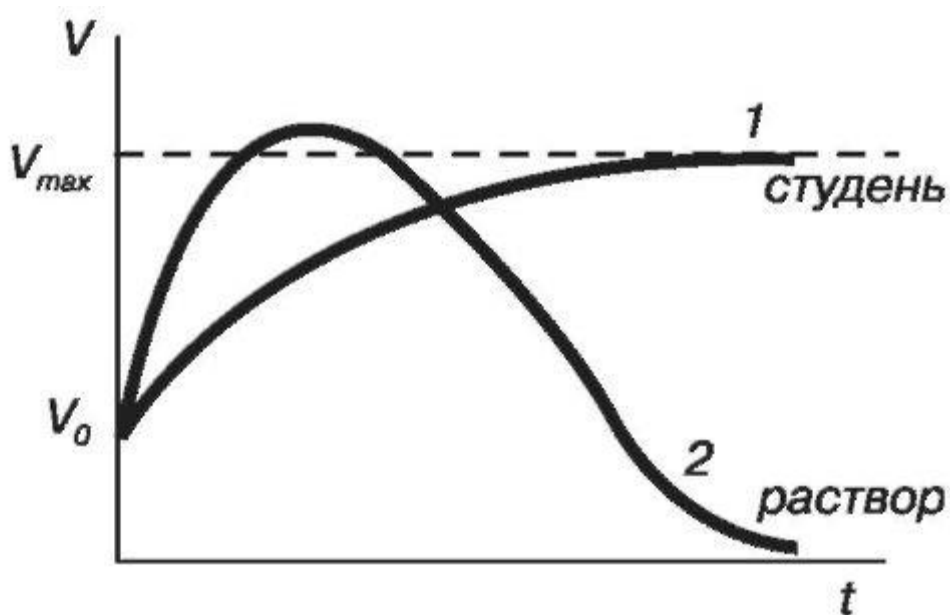


Рис.

30.6. Кинетические кривые набухания: 1 - ограниченное набухание, 2 - неограниченное набухание

фактором. В линейных и разветвленных полимерах макромолекулы связаны ван-дер-ваальсовыми силами, энергия этих связей невелика, поэтому энергия сольватации и энтропийный фактор уже при комнатной температуре превышают их, что приводит к разрыву связей между молекулами и последующему растворению (неограниченное набухание). Если между цепями имеются химические связи, то для их разрыва бывает недостаточно энергии сольватации и энтропийного фактора, вследствие чего межмолекулярные связи сохраняются и образуется студень (ограниченное набухание).

Как видно, набухание нельзя считать чисто физическим явлением, при котором молекулы растворителя механически проникают между гибкими цепями полимера. Процесс набухания зависит от многих факторов: природы ВМС и растворителя, температуры, давления паров растворителя, добавок электролитов и т.д. При набухании значительную роль играет процесс сольватации макромолекулярных цепей. Наличие сольватационного механизма подтверждается выделением *теплоты набухания* и явлением контракции. Набухание, как и сольватация, специфичны, так как полимер набухает в растворителе, соответствующем его природе.

Процесс набухания в большинстве случаев включает две стадии. Поскольку он протекает самопроизвольно, то на обеих стадиях должен сопровождаться уменьшением свободной энергии Гиббса системы $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$.

1. На первой стадии происходит выделение теплоты набухания ($\Delta H < 0$), наблюдается контракция системы, однако α увеличивается незначительно. Это свидетельствует о преимущественном процессе сольватации при практически неизменной энтропии системы ($\Delta S \approx 0$). Величина теплоты набухания может характеризовать степень взаимодействия растворителя и полимера, она тем выше, чем больше полярность ВМС и растворителя.
2. Вторая стадия идет практически без выделения теплоты ($\Delta H \approx 0$), но с существенным увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Наблюдается значительное разрыхление сетки за счет возрастания подвижности цепей полимера, α достигает больших значений. На второй стадии начинается также частичное освобождение отдельных молекул, что в еще большей мере увеличивает энтропию системы.

Таким образом, первая стадия определяется в основном сольватационным фактором, а вторая - энтропийным.

Благодаря большой величине ΔS смешения некоторые полимеры способны растворяться даже с поглощением теплоты, так как свободная энергия может уменьшаться за счет энтропийного фактора.

Набухание играет большую роль в жизнедеятельности организмов. Так, при набухании соединительных тканей почки из растворов шлаков выделяется избыток воды, который затем возвращается в кровь.

Определение типа набухания является одним из важных факторов при выборе сферы медицинского применения ВМС. Например, синтетические полимеры, составляющие контактные линзы, должны ограничено (с определенной величиной α) набухать во влажной среде глаз для придания материалу определенных оптических свойств.

Давление набухания. Существенное увеличение объема полимера за счет проникновения растворителя приводит к возникновению в нем осмотического давления, практически равного *давлению набухания*, достигающего иногда сотен мегапаскалей. Это давление легко обнаруживается, когда какое-либо препятствие мешает увеличению объема образца. Так, известны случаи, когда стальные корпуса судов разрывались при набухании заполняющих трюмы продуктов (зерно, мука, горох). Давление набухания эквивалентно внешнему давлению, приложение которого могло бы остановить увеличение объема набухающего полимера.

Давление набухания можно вычислить по эмпирическому уравнению Позняка:

$$\pi = kc^n \quad \text{или} \quad \ln\pi = \ln k - n \ln c \quad (30.2) \quad \text{где } k \text{ и } n -$$

константы, зависящие от природы высокомолекулярного вещества и растворителя; c - концентрация сухого ВМС в набухающем студне.

Логарифмическая форма уравнения (30.2) позволяет найти константы k и n графическим путем. В координатах $\ln\pi = f(\ln c)$ зависимость имеет вид прямой. При известных константах и заданной концентрации c можно рассчитать π .

§ 30.4. Свойства растворов ВМС

Высокомолекулярные вещества могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы (дисперсии). Характер раствора зависит от сродства ВМС к растворителю. В растворителях, полярность которых

соответствует полярности ВМС, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов (например, агар-агар и желатин в воде или каучук в неполярном растворителе). При несоответствии полярности растворителя и ВМС образуются золи или дисперсии.

Факторы устойчивости растворов полимеров. Растворы полимеров в хорошо растворяющих их жидкостях образуются самопроизвольно и агрегативно устойчивы. Нарушить устойчивость растворов полимеров можно путем ухудшения их растворимости - введением электролитов или нерастворителей (жидкостей, плохо растворяющих данный полимер). Так, например, для белков и полисахаридов нерастворителями являются этанол, ацетон.

Высаливание. Под влиянием электролитов и нерастворителей происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый *высаливанием*. Внешне такой процесс сходен с коагуляцией, поскольку ВМС выделяется в виде хлопьев, волокон, творожистых осадков.

Однако если для коагуляции гидрофобных золь под действием электролита требуются незначительные количества электролита и процесс коагуляции часто необратим, то на разрушение водного раствора ВМС затрачивается *большая концентрация* электролита и наблюдается неподчинение правилу Шульце-Гарди. Высаливание является *обратимым* процессом - разведение системы растворителем приводит к восстановлению истинного раствора. В основе механизма высаливания ВМС лежит процесс *дегидратации*. Ионы введенного электролита (или молекулы «нерастворителя») как бы «отнимают» большую

часть растворителя от макромолекул полимера, делая их гидрофобными. Поэтому высаливающее действие ионов определяется их способностью к гидратации. Слабогидратирующиеся ионы могут вообще не вызывать данного эффекта.

Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания* ВМС. Величина порога высаливания измеряют уже не в миллимолях (как при коагуляции) а в молях на литр.

Обычно более сильный высаливающий эффект вызывают анионы, которые располагаются в лиотропный ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$. Ряд для катионов имеет вид $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K} > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, что соответствует их способности к гидратируемости.

Высаливание полиамфолитов в значительной мере зависит от pH среды и облегчается вблизи их ИЭТ (см. §30.5).

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ. Так, возможность фракционирования обусловлено тем, что, применяя соли в разной концентрации, можно высаливать различные фракции: при малой концентрации выпадают наиболее крупные и наименее заряженные частицы.

Старение. Одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов при стоянии. Старение вызывается действием на цепи полимеров кислорода и примесей. В результате происходит разрушение макромолекул или их агрегация.

Коацервация. В концентрированных растворах ВМС, особенно в растворах белков, могут возникать ассоциаты из молекул, которые затем становятся зародышами новой фазы. Выделение новообразовавшейся фазы в виде мельчайших капель называют *коацервацией*. В результате слияния отдельных мелких капелек может произойти расслоение на *коацерват* - концентрированный раствор полимера и разбавленный истинный раствор. Предположительно при коацервации происходит частичная дегидратация и слияние гидратных оболочек молекул без их непосредственного объединения, поэтому внутри коацервата, где концентрация молекул полимера значительно выше, чем в окружающем растворе, возникают определенные контакты, как следствие, наблюдается *самоорганизация* с образованием определенной структуры. Процессу коацервации способствует не только высокая

концентрация, но и факторы, вызывающие самопроизвольную агрегацию: низкая температура, изменение рН среды, введение низкомолекулярных электролитов и «нерастворителей», воздействие полей. Интересно, что представления о коацерватах, как о зародышах простейших форм жизни в мировом океане, легло в основу теории А.И. Опарина (1922) о происхождении жизни на Земле.

Практическая важность коацервации возросла в связи с развитием технологии микрокапсулирования. В ряде методов микрокапсулирования оболочка микрокапсул образуется из адсорбированных капелек коацервата полимера, которые сливаются в сплошную пленку и специальной обработкой переводятся в твердое состояние.

§30.5. Полиэлектролиты

Полиэлектролитами называют ВМС, имеющие ионогенные группы. По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы:

1. Полиэлектролиты *кислотного* типа, содержащие группы $-\text{COO}-$ (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или $-\text{OSO}_3-$ (агар-агар).
2. Полиэлектролиты *основного* типа, имеющие, например, аминогруппу. Такие полимеры получают синтетическим путем.
3. *Полиамфолиты* - ВМС, содержащие и кислотную, и основную группы (белки с группами $-\text{COO}-$ и $-\text{NH}_3^+$, синтетические полимеры). Наиболее полно изучены свойства растворов белков. В зависимости

от рН раствора смещается равновесие диссоциации функциональных групп, в результате чего макроионы белков несут положительный (в кислой среде за счет преобладания групп $-\text{NH}_3^+$) или отрицательный (в щелочной среде за счет групп $-\text{COO}-$) заряд. Между этими состояниями белка существует состояние, при котором число ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп. Это равнозарядное состояние называют *изоэлектрическим*, а значение рН, отвечающее этому состоянию, - *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*. Диссоциацию белка в кислой и щелочной среде можно представить уравнениями:



В ИЭТ, где степени диссоциации по кислотному и основному типу одинаковы, можно записать:



Кислотно-основные превращения в молекулах белков сопровождаются изменением их конформаций, в соответствующей среде молекула принимает наиболее энергетически выгодную форму. Для ИЭТ характерно свертывание макромолекул белка в наиболее компактную форму - клубки, в заряженном состоянии цепи белков стремятся выпрямиться. Как следствие, в ИЭТ резко изменяются свойства, обусловленные структурой и зарядом молекул. За счет свертывания уменьшается вязкость растворов белков, хуже идет набухание, уменьшается растворимость. Отсутствие заряда на молекуле приводит к уменьшению электрофоретической подвижности до нуля, агрегативная устойчивость де-

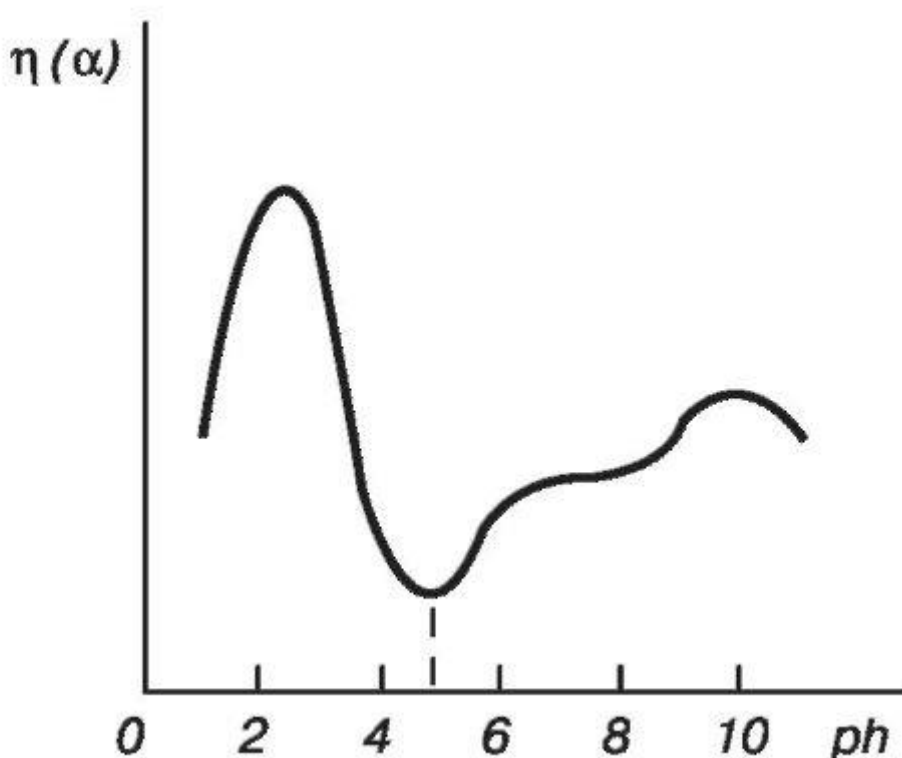


Рис.

30.7. Зависимость вязкости раствора и набухания желатина от pH среды натурализованного (фактически гидрофобизированного) белка становится минимальной. Ряд методов определения ИЭТ основан на зависимости между pH и свойствами растворов полиамфолитов. Например, зависимость относительной вязкости желатина или степени набухания от pH среды имеет форму

седлообразной кривой (рис. 30.7), на которой минимум значения свойства соответствует ИЭТ.

Естественно, что заряд белка зависит как от рН среды, так и от количества его карбоксильных и аминогрупп и их способности к диссоциации. Поэтому величина ИЭТ может в значительной мере характеризовать соотношение функциональных групп и знак заряда молекулы белка (и любого другого полиамфолита) в зависимости от рН. Большинство природных белков содержит значительное количество дикарбоновых кислот (глутаминовой и аспарагиновой) и относятся к белкам с низким значениям ИЭТ. Небольшая группа белков с преобладанием свободной аминогруппы за счет повышенного содержания диаминовых кислот (лизина, аргинина), имеет изоэлектрическую точку, смещенную в слабощелочную область

(табл. 30.1).

Таблица 30.1. Изоэлектрические точки некоторых белков

Белок	ИЭТ	Белок	ИЭТ
Пепсин желудочного сока	2,0	γ-глобулин крови	6,4
Казеин молока	4,6	Гемоглобин	6,68
Яичный альбумин	4,71	Химотрипсин сока поджелудочной железы	8,6
α-глобулин крови	4,8	Рибонуклеаза	9,5
β-глобулин крови	5,2	Лизоцим	10,7

§ 30.6. Осмотическое давление растворов ВМС (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана

Осмотическое давление. В противоположность золям, где концентрация частиц невелика, осмотическое давление растворов ВМС существенно и может быть измерено с достаточной точностью. Такие измерения используют для определения молекулярной массы (M) ВМС. При одинаковой массовой концентрации осмотическое давление, описываемое уравнением Вант-Гоффа $\pi = cRT/M$ (где c - весовая концентрация полимера, г/л), изменяется обратно пропорционально кубу радиуса частицы:

$$\left(\frac{\pi_1}{\pi_2} \right) = \left(\frac{r_2^3}{r_1^3} \right) \quad (30.3)$$

Соотношение (30.3) выполняется при условии, что изменение размеров частиц не связано с изменением их формы. Отсюда следует, что осмотическое давление растворов ВМС может указывать на протекание процессов агрегации, дезагрегации или изменения конформации. На практике с повышением

концентрации ВМС, ростом температуры и т.д., их осмотическое давление перестает подчиняться закону ВантГоффа, превышая расчетные значения. Причиной отклонений от закона Вант-Гоффа является гибкость цепей ВМС, которые ведут себя как несколько коротких молекул, а также дезагрегация в белках на микроглобулы. В связи с этим Галлер предложил более общее уравнение для осмотического давления реальных растворов:

$$\pi = \frac{cRT}{M} + bc^2 \quad (30.4)$$

где b -

константа, учитывающая гибкость и форму макромолекул. Она зависит от природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от молярной массы растворенного вещества. При низких концентрациях ($bc^2 \rightarrow 0$) и для полимеров, молекулы которых имеют глобулярную форму ($b = 0$), уравнение Галлера переходит в уравнение ВантГоффа.

Выражение (30.4) может быть представлено в виде уравнения прямой:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc \quad (30.5)$$

На графике

зависимости π/c от c (рис. 30.8) константу b определяют как тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс. Однако экспериментальные значения π/c не всегда имеют линейную зависимость от c . Поэтому измеряют величину π при нескольких концентрациях и экстраполируют полученную кривую на $c = 0$. Отсекаемый на оси ординат отрезок равен $(\pi/c)_{c=0} = RT/M$. Подставляя эту величину в уравнение Вант-Гоффа, находят молекулярную массу M .

В качестве примера на рис. 30.8 представлены зависимости π/c от c для двух разных ВМС. Кривые 1 и 2 относятся к линейному полимеру (каучуку) в двух разных растворителях; они имеют неодинаковый наклон, обусловленный изменением состояния молекулы, а следовательно, разные значения константы b , однако экстраполяция приводит к одному и тому же значению $(\pi/c)_{c=0}$, что дает постоянную величину молекулярной массы. Кривая 3 изображает зависимость π/c от c для глобулярного ВМС (белка) примерно с той же молекулярной массой, что и у линейного изомера. Вследствие отсутствия вращения отдельных сегментов ($b = 0$) здесь π/c не зависит от c .

Мембранное равновесие Доннана. Метод *осмометрии* является наиболее точным и широко применяемым для определения средней молекулярной массы полимеров-неэлектролитов. Однако измерения осмоти-

ческого давления растворов ВМС-полиэлектролитов могут быть связаны с ошибками, вызванными присутствием *электролитов*. Во избежание ошибок необходимо вводить поправки на мембранное равновесие

(Доннан, 1911).

Мембранным равновесием Доннана называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов.

Задерживаемый мембраной ион называют *недиализуемым* ионом. Фактически рассматри-

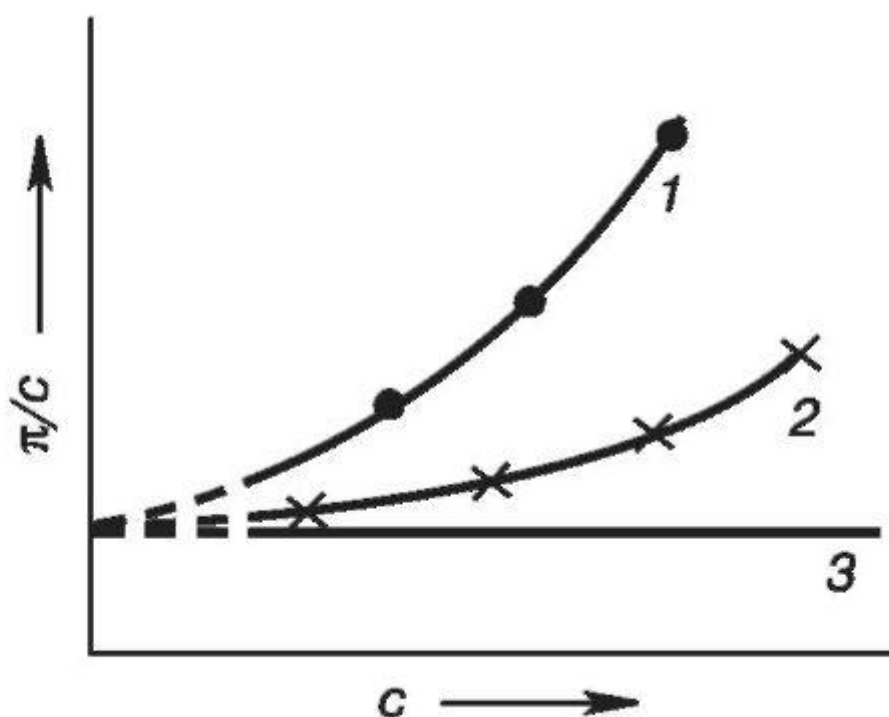


Рис.

30.8. Зависимость π/c от концентрации: 1 и 2 - растворы одного и того же линейного полимера в двух растворителях; 3 - раствор глобулярного ВМС с такой же молекулярной массой

вается равновесие между раствором ВМС-полиэлектролита и раствором низкомолекулярного электролита, разделенных мембраной, непроницаемой для высокомолекулярных ионов¹. Присутствие недиазируемого иона приводит к:

1) неравномерному распределению низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны при равновесном состоянии системы - *мембранное равновесие Доннана*;

2) возникновению избыточного осмотического давления в растворе ВМС;

3) возникновению разности потенциалов по краям мембраны - *потенциал Доннана*.

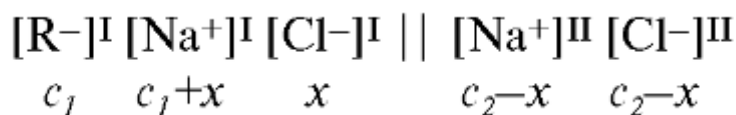
Рассмотрим систему, состоящую из клетки ($[R^-]^I [Na^+]^I$) и наружного раствора (межклеточной жидкости) ($[Na^+]^{II} [Cl^-]^{II}$). Внутри клетки

находится внутриклеточная жидкость, содержащая только соли белка RNa с концентрацией c_1 , где R^- - анион, имеющий коллоидные размеры. Такой анион не проходит через мембрану - недиализуемый ион. Мембрана отделяет раствор RNa от межклеточной жидкости, содержащей раствор NaCl с концентрацией c_2 . Для ионов Na^+ и Cl^- мембрана проницаема. Пусть до начала опыта система характеризуется распределением ионов, которое соответствует схеме:



где c_1 и c_2 -

начальные концентрации ионов внутри клетки (слева от мембраны) и снаружи (справа от мембраны). Двойной чертой обозначена мембрана, а индексами I и II обозначены левый (I - внутри клетки) и правый (II - между клетками) растворы. Если исходное соотношение концентраций $c_1 < c_2$, то в соответствии с законами диффузии внутрь клетки будут переходить ионы Cl^- и Na^+ . Допустим, что перешло x моль NaCl. Тогда при равновесии:



При

равновесии электрохимические потенциалы каждого из общих ионов растворов I и II (а это ионы Na^+ и Cl^-) слева и справа от мембрана-

¹ Зачастую мембрана сама является структурированным раствором данного ВМС с подвижными ионами одного знака.

ны становятся равными ($\bar{\mu}_i^I = \bar{\mu}_i^{II}$), в результате чего получается основное уравнение для ионного равновесия — произведение концентраций² диффундирующих ионов по обе стороны мембраны одинаково:

$$[Na^+]^I [Cl^-]^I = [Na^+]^{II} [Cl^-]^{II} \text{ или } (c_1 + x)(x) = (c_2 - x)(c_2 - x)$$

откуда

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (30.7)$$

Из

уравнения (30.7) видно, что электролит не распределяется равномерно между

растворами, разделенными мембраной, коэффициент распределения зависит от исходного соотношения c_1 и c_2 :

1. При незначительной исходной концентрации полиэлектролита или его полном отсутствии в растворе I ($c_1 = 0$) $x = c_2/2$ - концентрация NaCl в равновесных растворах одинакова.

2. При $c_1 \gg c_2$ значение x очень мало. Это означает, что низкомолекулярный электролит NaCl практически не переходит через мембрану, что позволяет в реальных условиях, где концентрация полиэлектролита велика, поддерживать постоянство солевого состава клетки.

3. При незначительном различии c_1 и c_2 внутрь клетки переходит большее количество соли.

Поскольку внутрь клетки обязательно попадает некоторое количество соли из межклеточной жидкости, то осмотическое давление внутри клетки (π) оказывается выше, чем оно было бы в отсутствие соли в межклеточной жидкости (π_0):

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2} \quad (30.8)$$

При

анализе (30.8) видно, что осмотическое давление собственно коллоидных частиц или полиэлектролитов может быть определено только при значительном превышении их концентрации над концентрацией низкомолекулярного электролита во внешнем растворе: при $c_1 \gg c_2$ $\pi \sim \pi_0$ При $c_1 \ll c_2$ измеряемая величина осмотического давления составляет половину от осмотического давления коллоидных час-

При условии замены активности (a) на концентрации (c).

тиц $\pi = \pi_0/2$. При промежуточных соотношениях концентраций в измеряемые значения осмотического давления необходимо вводить поправку, учитывающую мембранное равновесие.

Еще одним важным свойством, связанным с мембранным равновесием, является возникновение мембранного потенциала Доннана. При условии электронейтральности обоих растворов можно записать:

$$[\text{Na}^+]^I = [\text{R}^-]^I + [\text{Cl}^-]^I$$

$$[\text{Na}^+]^{II} = [\text{Cl}^-]^{II}$$

т.е.

количество подвижных ионов в коллоидном растворе неодинаково и не совпадает с их количеством во внешнем растворе. Это заставляет ионы диффундировать через мембрану по градиенту концентраций, в результате чего возникает мембранный потенциал ($E_{\text{Донн}}$):

$$E_{\text{Донн}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1 + c_2}{c_2} \quad (30.9)$$

Знак заряда

внутренней поверхности мембраны совпадает со знаком заряда полииона (в данном случае - отрицательный).

Теория Доннана имеет значение не только для измерений осмотического давления коллоидных растворов. Она помогает раскрыть механизмы, благодаря которым клетки могут существовать в средах, значительно отличающихся по содержанию электролитов и величине осмотического давления от содержимого клетки. Например, внутриклеточный раствор оказывается гипертоническим по отношению к межклеточному, что позволяет клетке находиться в состоянии тургора. Кроме того, потенциал Доннана является одним из источников биопотенциалов.

§ 30.7. Гели и студни

Студнеобразное состояние, промежуточное между жидким и твердым состояниями, является, в частности, одной из форм существования коллоидов и полимеров. Застудневание коллоидных растворов - следствие нарушения агрегативной устойчивости, приводящее к *структурообразованию*. На процесс застудневания оказывают влияние концентрация раствора, форма частиц или молекул, температура, действие элект-

ролитов и ПАВ. Растворы ВМС застудневают и плавятся в определенном интервале температур, причем температура застудневания обычно несколько ниже температуры плавления (имеет место гистерезис). Структурообразование в золях возможно, в частности, при определенной концентрации электролитов, которая резко уменьшается с увеличением заряда вводимых ионов. Ускорению

застудневания растворов ВМС способствуют небольшие концентрации электролитов. Высокие концентрации ПАВ препятствуют застудневанию, так как происходит полный разрыв связей между частицами. Для наименования структурированных систем приняты термины *гель* и *студень*. Понятия *гель* и *гелеобразование* обычно относят к переходу лиофобных дисперсных систем (золей, суспензий) в вязкодисперсное состояние (см. рис. 27.4). Гели являются гетерогенными системами, они двухфазны, как золи и суспензии. Переход растворов полимеров к нетекучей эластичной форме обозначают понятиями *студнеобразование* и *студень*. Студни могут быть как гомогенными системами, заполняя весь объем сплошной сеткой, так и биконтинуальными, когда объем жидкости пронизан сеткой тонких прослоек дисперсной фазы. Вторая картина наблюдается, например, при формировании структуры из цилиндрических мицелл ПАВ. В настоящее время в научной литературе не делают больших различий между гелем, полученным из золя (суспензии) и студнем, сформированным из макромолекул ВМС или мицеллярной системой ПАВ, поскольку по смысловому значению эти термины равнозначны.

Важным обстоятельством образования структурированных систем является как концентрация частиц дисперсной фазы (молекул ВМС, мицелл ПАВ), так и форма частиц. Для концентрации частиц, при которой образуется связная сетка, в последнее время применяют термин *порог перколяции*. Так, золь кремниевой кислоты переходит в гель при массовой концентрации порядка 3%, гидроксида железа около 5%, суспензия бентонитовой глины - при 10%, золь оксида ванадия, частицы которого имеют игольчатую, сильно анизодиаметрическую форму, может перейти в гель уже при 0,01% концентрации. Аналогичным образом структурообразование в растворах ВМС начинается при определенной концентрации, которая, как правило, значительно ниже, чем для золей, благодаря форме и размеру молекул ВМС. Так, для агар-агара, находящегося при комнатной температуре, она составляет 1,2%, а для желатина - 0,5%. При линейной форме макромолекул процесс структурирования идет легче, а при глобулярной - труднее; для полиамфолитов существенное влияние оказывает рН раствора и т.д. Следует учитывать, что процесс застудневания может продолжаться значительное время (от минут до часов и суток).

По классификации П.А. Ребиндера гели делят на два вида: 1) *коагуляционные структуры* и 2) *конденсационно-кристаллизационные структуры*.

Коагуляционные структуры характеризуются небольшой прочностью. Между частицами дисперсной фазы в этих системах обычно сохраняются прослойки дисперсионной среды, благодаря чему проявляется некоторая пластичность или даже эластичность. Чем тоньше прослойки среды, тем больше механическая прочность структуры, но и больше ее хрупкость.

Специфическим свойством коагуляционных структур является их способность к *тиксотропным* превращениям, т.е. к изотермическому переходу гель <->- золь при наложении и снятии нагрузки. Сущность этого явления состоит в том, что разрушенные при наложении сдвигающего усилия связи между частицами геля могут восстановиться и вновь образовать структуру. Для восстановления исходной структуры геля требуется определенное время - *тиксотропный период*, величина которого колеблется от долей секунды до часов. Явление тиксотропии широко используется в технике, например, в глинистых растворах, применяемых при бурении (для закрепления стенок скважины), в масляных и типографских красках (которые должны «разжижаться» при перемешивании и твердеть при снятии нагрузки) и т.д.

Из других свойств гелей следует отметить способность к *ползучести* - медленному течению без заметного разрушения пространственной структуры - и *синерезису* - постепенному уплотнению структуры геля, сопровождающемуся выделением дисперсионной среды из петель сетки.

Конденсационно-кристаллизационные структуры (хрупкие гели) образуются за счет химических связей между частицами либо путем срачивания кристалликов твердой фазы. Таким образом, между частицами дисперсной фазы возникают непосредственные фазовые контакты. Эти структуры жестки и хрупки; они не способны к набуханию и в них не происходит синерезис. Прочность таких структур выше, чем коагуляционных, однако после механического разрушения химические и кристаллизационные связи не восстанавливаются самопроизвольно. Вследствие этого в таких системах отсутствуют тиксотропные свойства, а так-

же эластичность и пластичность. Типичным представителем конденсационных структур является гель кремниевой кислоты. Кристаллизационные структуры образуются при твердении минеральных вяжущих материалов: цементов, гипса, извести.

Лифобные хрупкие гели сохраняют свой каркас при высушивании, т.е. при полном удалении дисперсионной среды. Высушенные гели - *ксерогели* - способны вновь впитывать жидкую среду при контакте с ней. Однако набухание

в этих системах проявляется очень слабо или вообще отсутствует вследствие довольно прочных связей в местах контактов между частицами и жесткости самих частиц. Сухие хрупкие гели ввиду пористости имеют сильно развитую поверхность и являются хорошими адсорбентами (силикагель, алюмогель).

Гомогенные полимерные студни образуются либо при застудневании растворов линейных и разветвленных ВМС, либо в результате набухания ВМС:



И в том и в другом случае основу студня составляет каркас из цепей полимера, т.е. пространственная сетка, которая пронизывает студень и ограничивает подвижность жидкости, заключенной в ячейках сетки.

Природа связи между элементами, составляющими структуру, у разных студней различна. Узлы сетки могут быть обусловлены водородными связями, взаимодействием электрических зарядов или диполей, а также химическими связями. Если связи в студне являются водородными или дипольными (электростатическими), то прочность его мала и он легко плавится или разрушается. Примером таких систем являются студни желатина, агар-агара и т.п. Студни, в которых связи между элементами относительно слабые, зачастую обладают способностью к тиксотропии, например, миозин образует сильно тиксотропные системы, что указывает на некоторое значение тиксотропии в работе мускулов. Тиксотропия проявляется также при сотрясении головного мозга.

В студнях, образующихся при набухании сшитых полимеров, каркас состоит из макромолекулярных цепей, связанных между собой химически с помощью поперечных связей («сшивок»). Роль сшивок выполняют атомы серы, кислорода или какие-либо атомные группировки. Такие полимеры образуются при вулканизации, дублировании, полимеризации. Примером их являются ионообменные смолы, резина. При химическом взаимодействии возникают прочные связи, поэтому такие студни не способны к плавлению.

Ряд студней полимеров относится к эластичным структурам. Их высокая обратимая деформация обусловлена конформационными изменениями отрезков цепей между сшивками под действием внешней нагрузки.

Студни полимеров органической природы - это обычное состояние ВМС в биологических объектах, поэтому они представляют большой интерес для

биологии, медицины и фармации. Чрезвычайно важную роль играет в биологических студнях сольватные слои дисперсионной среды. В реальных биологических системах, где средой является вода, следует различать *связанную* и *свободную* воду, существенно отличающихся по своим химическим и физико-химическим свойствам. Связанная вода обладает более высокой плотностью, низкой температурой замерзания, пониженной диэлектрической проницаемостью (поэтому плохо растворяет электролиты) и т.д. Желатин связывает не более 18% воды, в то время как во многих белковых системах доля связанной воды достигает значительных величин. Имеются данные, что степень удержания воды биополимерами зависит от их возраста. Это подтверждается при анализе количества воды в организме человека. В начале утробной жизни эмбриона содержание воды составляет до 95% массы эмбриона, у новорожденного - около 80%, у взрослого - порядка 60%. Причем доля связанной воды понижается от -70% в молодом возрасте до -40% в стареющем организме. Как следствие, процесс старения во многом обусловлен уменьшением, как общего количества воды, так и связанной, поскольку наличие воды обеспечивает обменные процессы и упругость тканей.

Полимерные студни, насыщенные водой, не препятствуют диффузии ионов и молекул. Однако для диффузии коллоидных частиц сетка студня создает препятствия. Так, коэффициент диффузии ионов раствора электролита в 10% студне желатина примерно в два раза ниже, чем в водных растворах. Изучение диффузии в студнях имеет большое теоретическое и практическое значение, так как способствует раскрытию механизма многих технологических процессов (окрашивание тканей, древесины, дубления, поскольку ткани, волокна, кожа являются студнями).

Наличие пространственной сетки в студнях препятствует перемешиванию. По этой причине химические реакции протекают в студнях с не-

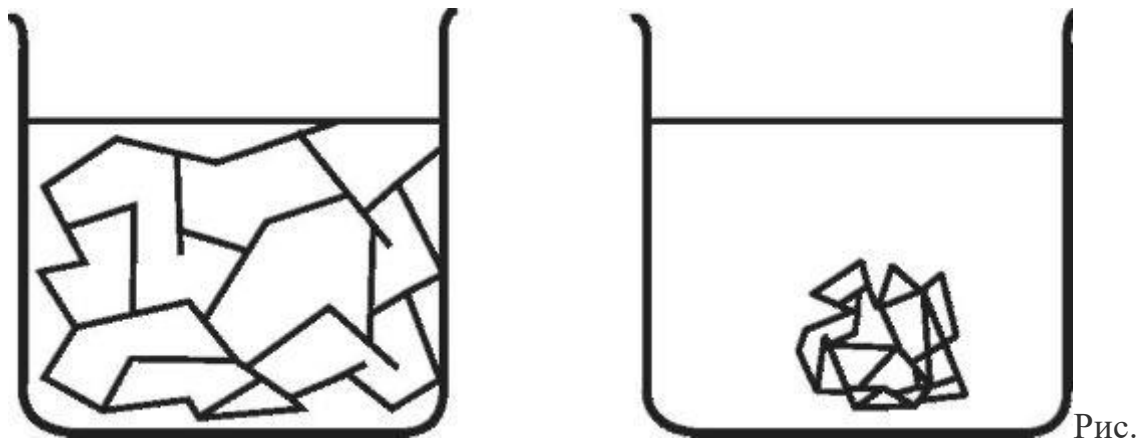
большой скоростью, их характер зависит от растворимости продуктов. Если образуются нерастворимые вещества, то они отлагаются слоями в виде окрашенных концентрических колец (колец Лизеганга), разделенных прозрачными прослойками, или в виде более сложных рисунков («лепестков» и т.п.). Такие реакции называют периодическими или ритмическими.

Периодические реакции играют большую роль в образовании отложений в тканях живых организмов, геологических процессах. Этими реакциями обусловлены, например, слоистая узорчатость многих минералов, структура камней в почках и печени и т.п.

Кольца Лизеганга являются одним из типов периодических коллоидных структур (ПКС). ПКС образуются при определенных условиях и являются высокоорганизованными коллоидными структурами, в которых расположение дисперсных частиц имеет дальний порядок. К ним относятся *слои Шиллера* (коагуляционные осадки пластинчатых частиц в виде горизонтальных слоев), *тактоиды* (отдельные упорядоченные области в виде стержнеобразных агрегатов в контакте с неупорядоченной дисперсной фазой) и др. В ряде случаев возникают настолько упорядоченные структуры, что система переходит в жидкокристаллическое состояние.

Синерезис. Для коагуляционных структур характерно явление *синерезиса*, т.е. самопроизвольное выделение жидкости. Этот процесс сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки вследствие нарастания числа и упрочнения контактов между частицами или макромолекулами. При этом объем студня или геля уменьшается, однако сохраняется его первоначальная форма (рис. 30.9). Из пространственной сетки при этом «выдавливается» сначала свободная, а затем и связанная вода.

Как правило, синерезис является необратимым процессом и свидетельствует о старении студня или геля. Так, синерезис характерен для живых тканей и указывает на старение организма. По-



30.9.Схематическое изображение синерезиса

теря воды при синерезисе приводит к утоньшению костей, увеличению сухости кожи, уменьшению эластичности тканей.

Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы особенности растворов полимеров?

2. Что такое ограниченное и неограниченное набухание? Чем обусловлен процесс набухания?
3. Что называют потенциальным барьером вращения? Какие полимеры им обладают? От каких факторов он зависит?
4. Какими методами определяют молекулярную массу полимеров?
5. Как связано осмотическое давление раствора полимера с его концентрацией и молекулярной массой?
6. В чем сущность процесса высаливания?
7. Что такое застудневание? Какими свойствами обладают студни?
8. Какие факторы способствуют гелеобразованию?
9. В чем состоит отличие гелей от студней?

ГЛАВА 31. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§30.1. Реологические свойства коллоидных систем. Ньютоновские жидкости

Реологические свойства. Все многообразие коллоидных систем можно разделить на свободно- и связнодисперсные. Отсутствие или различная степень структурирования значительным образом сказывается на их структурно-механических (*реологических*) свойствах - упругости, прочности, вязкости (текучести) и пластичности. Реологические свойства системы зависят от ее природы и физического состояния и проявляются по-разному в жидком, твердом и промежуточном (переходном) состояниях.

Реология - это наука о деформации и течении материалов. В коллоидной химии методами реологии пользуются для изучения структуры и вязко-текучих свойств дисперсных систем.

Деформация - смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность (тело не разрушается). *Упругая* деформация, характерная для твердых тел, обратима. Она полностью исчезает практически сразу после снятия нагрузки. *Остаточная деформация* необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Остаточная деформация свойственна *пластичным* системам. Следует отметить, что пластичность может

наблюдаться, начиная с некоторой нагрузки, называемой пределом текучести $P_{пред}$ (при малых нагрузках система может проявлять упругие свойства), после которой устанавливается течение с постоянной скоростью.

Вязкие тела отличаются от пластичных тем, что текут при любом напряжении. Для них предел текучести равен нулю ($P_{пред} = 0$). *Течение* -

один из видов остаточной деформации, когда величина деформации постоянно увеличивается под действием постоянной нагрузки. Такой вид деформации характерен для жидкостей и газов; в данном разделе будут рассматриваться преимущественно вязко-текучие свойства неструктурированных или слабоструктурированных дисперсных систем.

Силы сопротивления деформации определяются силами сцепления коллоидных частиц, силами взаимодействия молекул дисперсионной среды друг с другом и с частицами дисперсной фазы и обуславливают величину *вязкости*.

Вязкостью (η) называют *внутреннее трение* между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. Вязкость является мерой сопротивления жидкости силе сдвига.

Поскольку вязкость является результатом межмолекулярного взаимодействия, то она тем выше, чем больше силы молекулярного притяжения. Поэтому при прочих равных условиях (температура, молекулярная масса и т.д.) вязкость полярных веществ больше, чем неполярных.

Текучесть представляет собой свойство, противоположное вязкости, ее величина обратна величине вязкости $\tau = 1/\eta$

Зависимость реологических свойств от различных факторов выражают графически в виде *реологических кривых* (кривых течения): $\eta = f(P)$ или $v = f(P)$, где v - скорость течения жидкости; P - напряжение сдвига.

Течение жидкостей происходит по двумя типами: *ламинарному* и *турбулентному*.

Ламинарным называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Примером ламинарно текущей жидкости может служить спокойная равнинная река.

Турбулентное течение - это бурное течение, сопровождающееся образованием завихрений, воронок и взаимным перемешиванием слоев жидкости (подобно горной реке).

Переход ламинарного течения в турбулентное наблюдается при больших скоростях. Причем «порог» скорости при течении в трубке тем меньше, чем больше радиус трубки и плотность жидкости и чем меньше ее вязкость. Рассматриваемые нами закономерности вязкости будут относиться только ламинарному режиму течения.

По показателям вязкости в ламинарном режиме течения жидкости могут быть ньютоновскими (нормально вязкими) или неньютоновскими.

К ньютоновским относятся жидкие системы, для которых характерно подчинение закону вязкости, установленному И. Ньютоном (1687).

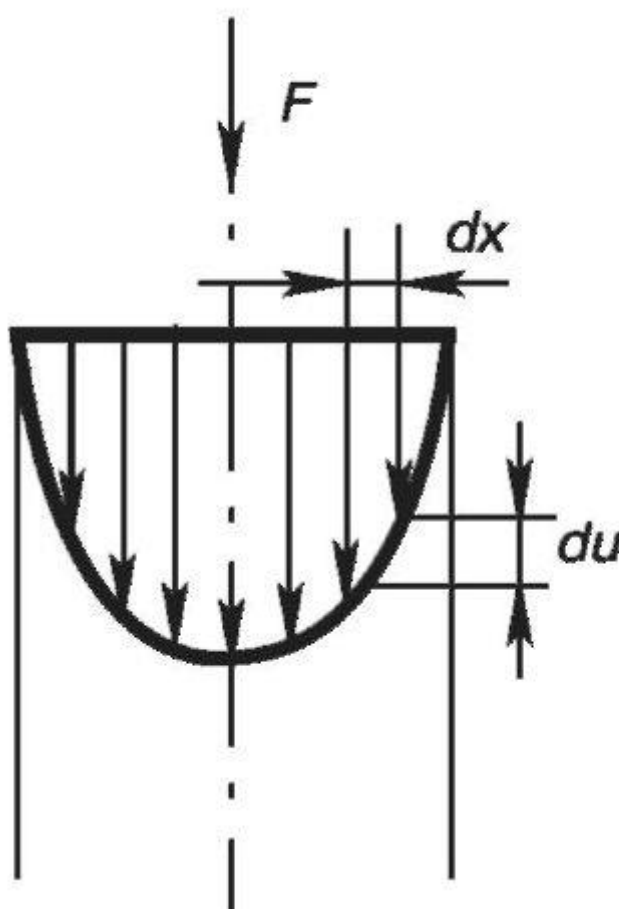


Рис.

31.1. Параболический профиль скоростей при течении жидкостей в цилиндрическом капилляре

Закон Ньютона. Представим себе жидкость, ламинарнотекущую через цилиндрический капилляр. Сила F , приложенная к жидкости (например, сила тяжести), заставляет ее двигаться. Слои жидкости текут параллельно, но с различной скоростью: скорость изменяется с увеличением расстояния от стенок капилляра и имеет максимальное значение в центре, уменьшаясь до нуля за счет

сил адгезии в слое, соприкасающемся со стенками капилляра. Если для каждого слоя жидкости, отстоящего от соседнего слоя на расстояние dx , изобразить направление и скорость течения вектором и соединить концы векторов плавной кривой, получим эпюру (профиль) скоростей в капилляре. Для ньютоновских жидкостей профиль скоростей представляет собой параболу (рис. 31.1).

Закон Ньютона выражает равновесие между приложенной силой F и силой вязкостного сопротивления жидкости течению при установившемся равномерном движении:

$$F = \eta S \left(\frac{du}{dx} \right) \quad (31.1)$$

где η - коэффициент вязкости; S - площадь соприкасающихся слоев жидкости; du/dx - градиент скорости течения. Из уравнения (31.1) легко выяснить физический смысл коэффициента вязкости η , задавшись условиями, что $S = 1$ и $du/dx = 1$. Тогда можно записать:

$$F = \eta \quad (31.2)$$

Согласно полученному выражению, коэффициент вязкости (или просто вязкость) равен силе сопротивления (трения) между слоями

жидкости при площади соприкасающихся слоев жидкости, равной единице, и градиенте скорости течения между слоями, равном единице.

Единицей вязкости в СИ является Н·с/м² или Па·с².

Уравнению Ньютона (31.1) можно придать другой вид, разделив обе его части на S :

$$\frac{F}{S} = \eta \left(\frac{du}{dx} \right) = P \quad (31.3)$$

где F/S , приложенная к единице площади соприкасающихся движущихся слоев жидкости, представляет давление или *напряжение сдвига* P .

Ньютоновскими или нормально вязкими называют жидкости, вязкость которых не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости (в условиях равномерного ламинарного течения):

$$\eta = \frac{P}{\left(\frac{du}{dx}\right)} = \text{const} \quad (31.4)$$

Графически это показано на рис. 31.2 кривой 1, где зависимость вязкости от давления (напряжения сдвига) имеет вид горизонтальной прямой в области ламинарного течения.

Уравнение Пуазейля. Ф. Пуазейль (1842) на основе анализа экспериментальных данных по измерению скорости вытекания жидкостей из капилляров получил эмпирическое уравнение:

$$V = \frac{\pi r^4}{8l} \frac{Pt}{\eta} = K \frac{Pt}{\eta} \quad \text{или} \quad \frac{V}{t} = v = \frac{K}{\eta} P \quad (31.5)$$

где V -

объем жидкости, вытекающей из капилляра; $V/t = v$ - скорость истечения жидкости; K - константа, зависящая от длины l и ра-

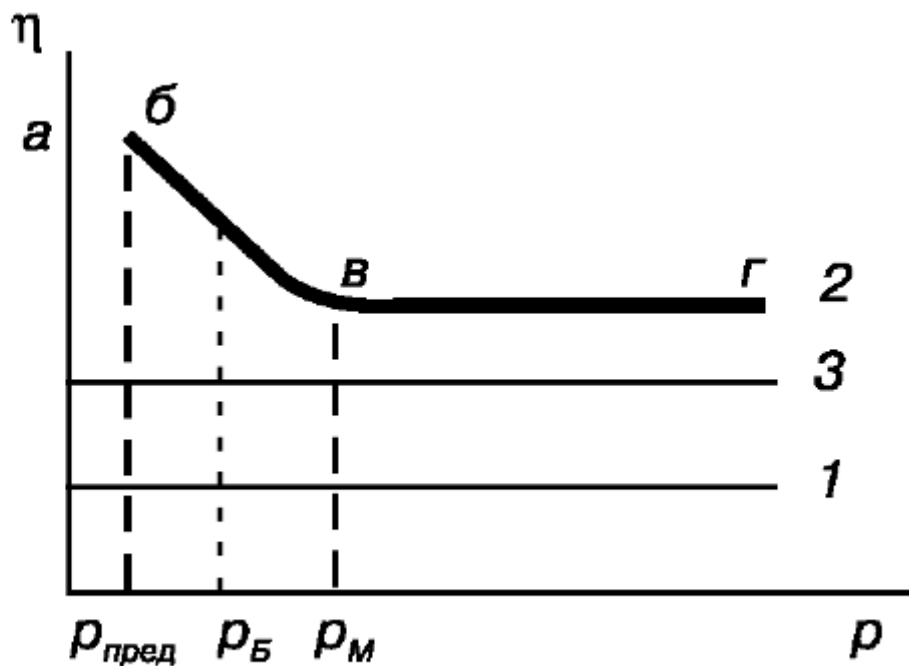


Рис.

31.2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига: 1 - ньютоновская жидкость; 2 - неньютоновская система (псевдопластическая твердообразная); 3 - дисперсная система, - подчиняющаяся закону Эйнштейна

² Исторически в честь Пуазейля, впервые изучившего движение жидкости в капиллярах, единица вязкости имела название *пуаз (П)*, 1 Па·с = 10 П.

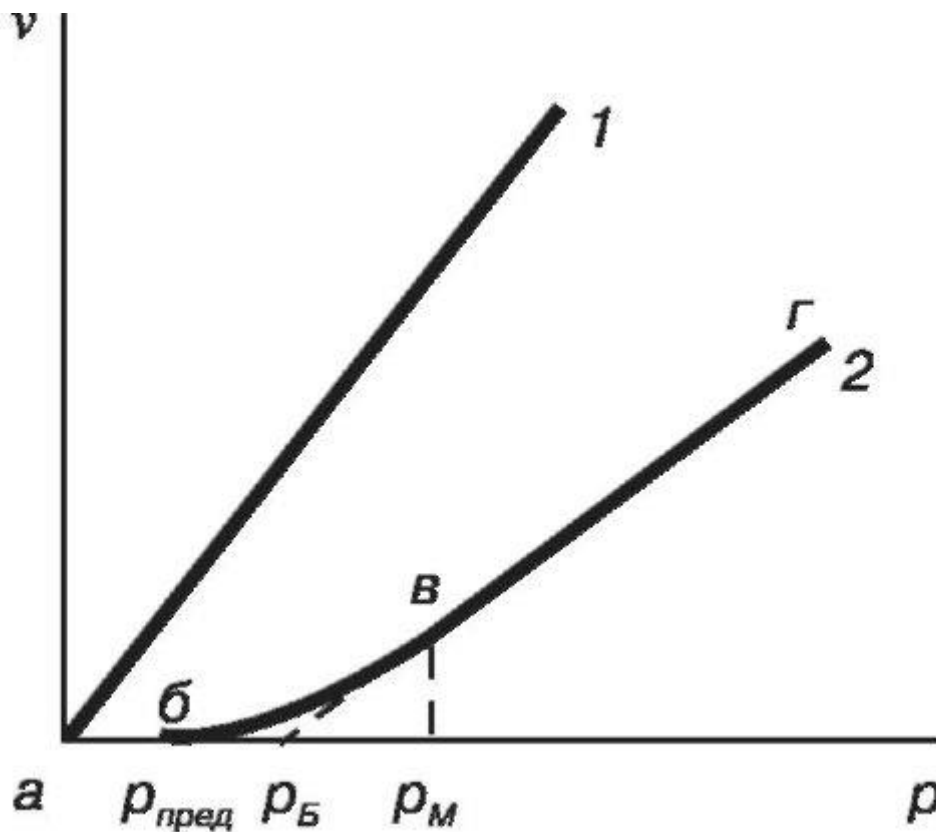


Рис.

31.3. Зависимость скорости течения (v) от давления для ньютоновской жидкости (1) и псевдопластической твердообразной системы (2)

диуса r капилляра; P - давление, под которым жидкость продавливается через капилляр; t - время наблюдения; η - коэффициент вязкости.

Уравнение Пуазейля применимо в области невысоких давлений, где течение жидкостей ламинарно. Оно показывает, что для нормально вязкой жидкости скорость истечения из капилляра прямо пропорциональна напряжению сдвига. Графически это показано на рис. 31.3 (кривая 1), из которого видно, что течение ньютоновской жидкости в координатах скорость течения - напряжение сдвига изображается прямой линией, проходящей через начало координат.

Неньютоновские системы не подчиняются закону Пуазейля (рис. 31.3, кривая 2) ни в области малых, ни в области больших давлений, за исключением участка $вг$. Из закона Пуазейля следует, что для ньютоновской жидкости справедливо выражение:

$$\eta = \frac{K}{V} Pt = const \quad (31.6)$$

Тогда при $V = const$ можно написать:

Таким образом, для ньютоновских жидкостей в ламинарном режиме течения произведение Pt остается величиной постоянной. Величину вязкости при известной константе K (K') можно определить из тангенса угла наклона прямой рис. 31.3.1 ($tga = K/\rho$).

Вязкость коллоидных растворов. Вязкость жидкостей может сильно изменяться в присутствии растворенных или *диспергированных* компонентов. Если в жидкости диспергированы частицы, размеры которых существенно превышают размеры ее молекул, то это мешает течению: частицы дисперсной фазы преграждают путь слоям движущейся жидко-

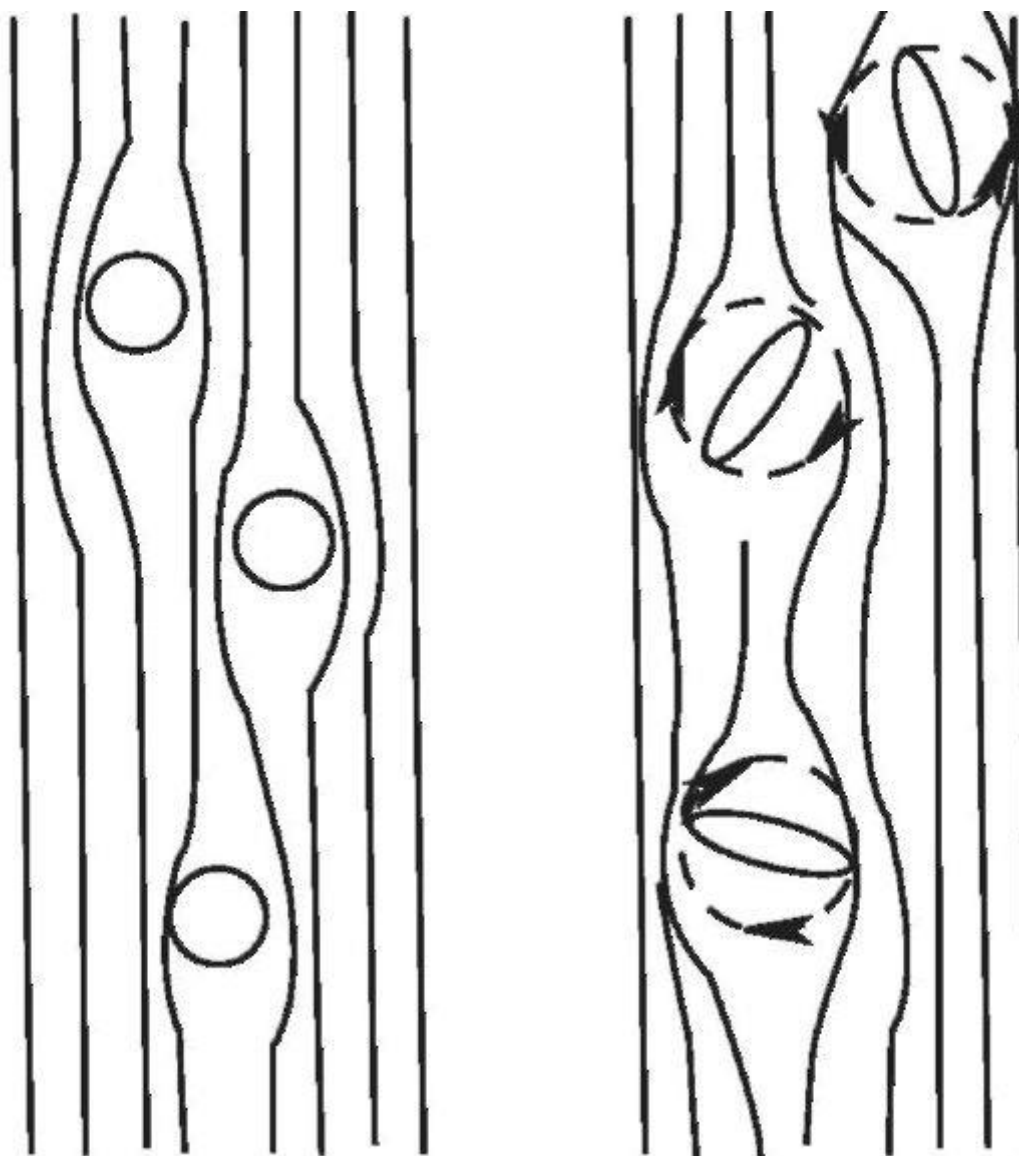


Рис.

31.4. Нарушение нормального течения жидкости частицами разной формы, которой приходится обтекать частицы (рис. 31.4). Траектория течения жидкости искривляется, удлиняется, и в единицу времени вытекает меньший объем жидкости, вязкость коллоидного раствора превышает вязкость растворителя (см. рис. 31.2, кривая 3). Этот эффект еще больше усиливается при

удлиненной форме дисперсных частиц, которые могут вращаться вокруг своей поперечной оси (как пропеллер) под влиянием движущейся жидкости.

Вращающаяся частица занимает больший кажущийся объем в системе, чем неподвижная, и это вызывает более резкое возрастание вязкости. А. Эйнштейн установил зависимость вязкости раствора от концентрации взвешенных частиц. При этом он исходил из допущений, что частицы дисперсной фазы удалены друг от друга, имеют одинаковые размер и форму, между ними отсутствует взаимодействие, а также что они велики по сравнению с частицами растворителя. Тогда:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \quad (31.8)$$

где η -

вязкость раствора; η_0 - вязкость растворителя; a - коэффициент, зависящий от формы частиц (например, для шарообразных частиц $a = 2,5$, для удлиненных - много больше); p - объемная доля дисперсной фазы (т.е. доля от общего объема, приходящаяся на диспергированные частицы).

Графически уравнение Эйнштейна выражается прямой (рис. 31.5). При превышении некоторой критической величины объемной доли $\varphi_{кр}$ экспериментальные данные начинают превышать теоретические.

Из теории Эйнштейна следует, что разбавленные и устойчивые дисперсные системы, состоящие из частиц неизменной формы, являются

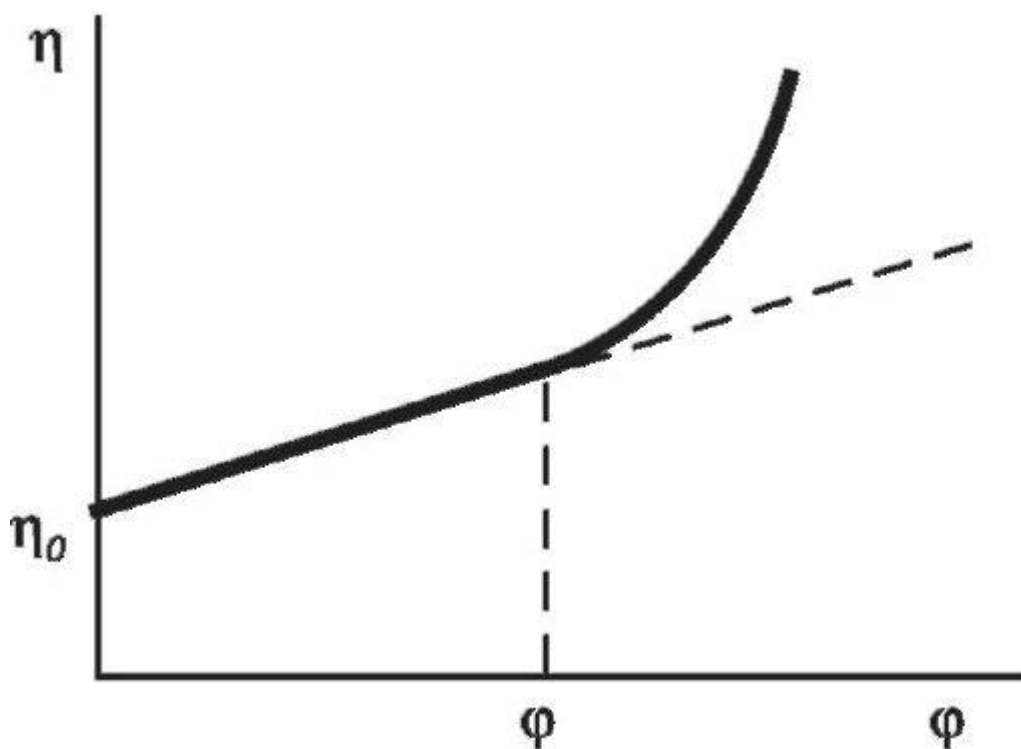


Рис.

31.5. Влияние концентрации взвешенных частиц на вязкость дисперсной системы

ньютоновскими жидкостями, а их вязкость может быть рассчитана по уравнению (31.8). В ряде случаев, по величине вязкости такой системы можно определить объемную долю дисперсной фазы или оценить форму частиц. Уравнение Эйнштейна в приведенном варианте не учитывает наличие у частиц дисперсной фазы различных слоев (сольватных, адсорбционных, электрических), создающих дополнительные вязкостные эффекты.

Увеличение концентрации свыше $p_{кр}$, как правило, соответствует возникновению взаимодействия между частицами. Поэтому использование уравнения Эйнштейна для расчета вязкости дисперсных систем ограничивается очень низкой объемной концентрацией дисперсной фазы, не превышающей нескольких объемных процентов, а для систем с палочкообразными и пластинчатыми частицами может быть вообще неприменимо.

§31.2. Аномалия вязкости. Неньютоновские жидкости и структурированные системы

Аномалия вязкости заключается в отклонении течения от законов Ньютона и Пуазейля. В общем случае подчинение этим законам выражается в том, что скорость течения жидкости пропорциональна приложенному давлению. При измерениях на капиллярных вискозиметрах (см. §31.3) критерием подчинения

жидкости законам Ньютона и Пуазейля служит постоянство произведения Pt (где P - разность давлений на концах капилляра, t - время протекания). Для многих зелей, эмульсий, растворов ВМС и, естественно, структурированных систем, вязкость имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. В этом случае она не является инвариантной характеристикой системы, а зависит от условий определения - от скорости течения жидкости в вискозиметре или типа и размера прибора.

Аномалии вязкости могут быть вызваны рядом причин; основными из них являются:

- 1) структурообразование - процесс агрегирования частиц коллоидных растворов, суспензий и растворов ВМС и образования пространственных разрушаемых структур;
- 2) изменение ориентации в потоке частиц несферической формы и макромолекул при увеличении градиента скорости;
- 3) деформация клубков макромолекул полимера или капель эмульсии в потоке.

Характер течения дисперсных систем и их реологический тип хорошо различаются на реологических кривых. Поэтому исследование зависимости скорости течения от приложенного давления позволяет во многих случаях судить о структурообразовании или реологической природе исследуемой дисперсной системы.

Неньютоновские жидкости, т.е. системы, имеющие $P_{пред} = 0$, можно еще подразделить на псевдопластические и *дилатантные*.

Для *псевдопластических* жидкостей характерно, что их скорость течения возрастает быстрее, чем приложенная нагрузка. Это говорит об

уменьшении коэффициента вязкости при возрастании давления. Кривая течения такой жидкости проходит через начало координат, но имеет криволинейный ход с выпуклостью к оси абсцисс на значительном участке (рис. 31.6, кривая 2). Так ведут себя растворы многих полимеров за счет гибкости молекул. В системах с вытянутыми или пластинчатыми частицами при увеличении напряжения сдвига происходит ориентация их длинной осью в направлении потока, в результате чего снижается гидродинамическое сопротивление и уменьшается вязкость. Аналогичным образом у систем с деформирующи-

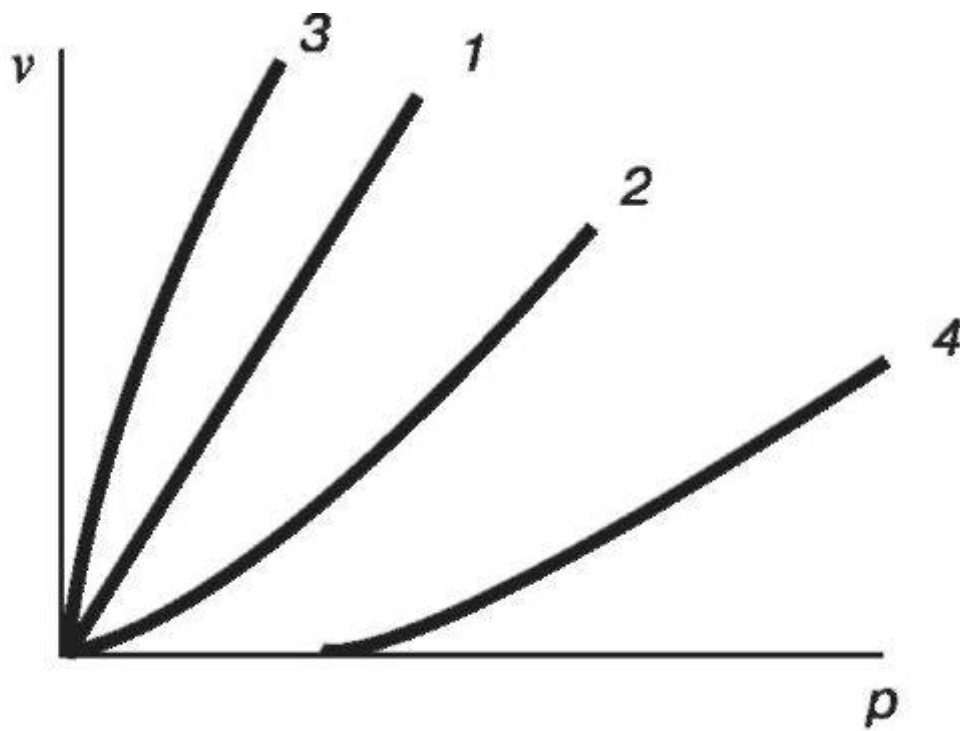


Рис.

31.6. Реологические кривые для систем различных типов:

1 - ньютоновская жидкость;

2 - неньютоновская псевдопластическая жидкость;

3 - неньютоновская дилатантная жидкость; 4 - псевдопластическая твердообразная система

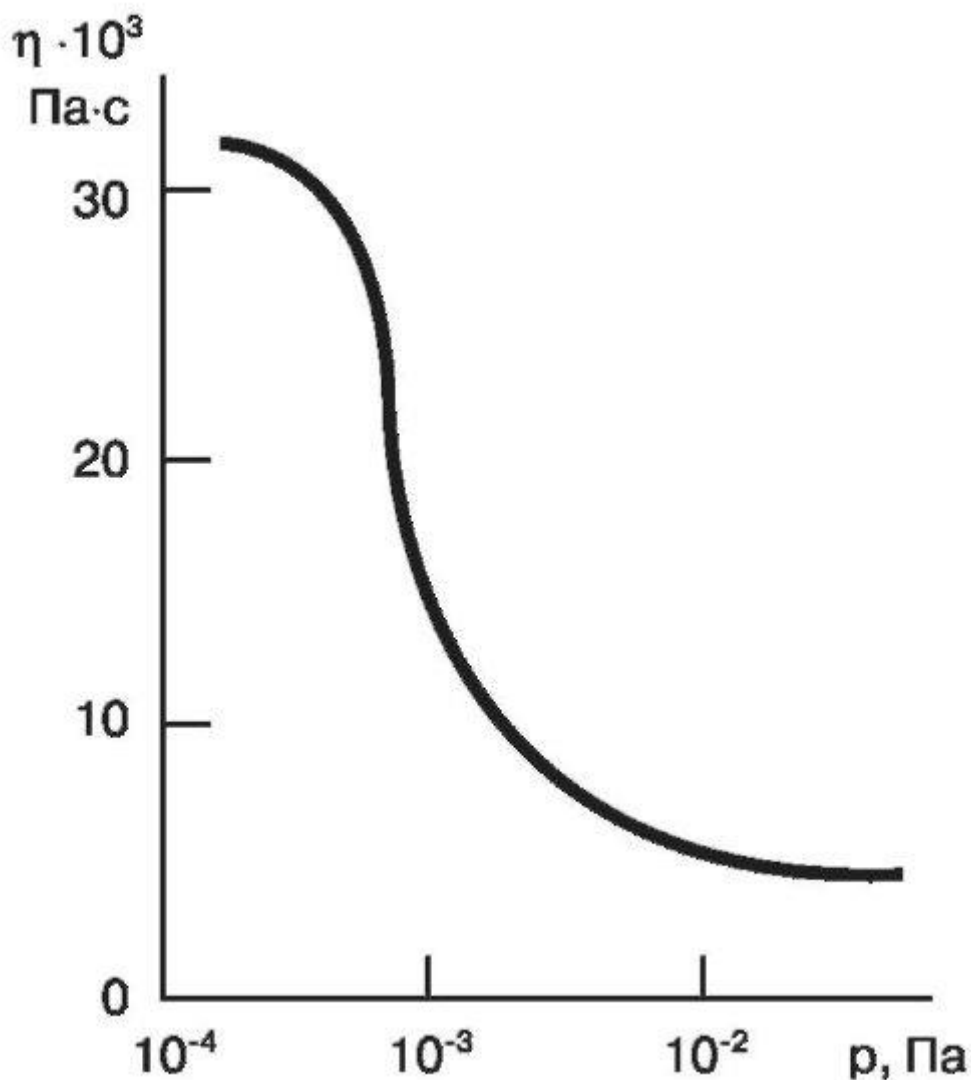


Рис.

31.7. Реологическая кривая крови

мися частицами, например в эмульсиях, капельки дисперсной фазы с увеличением нагрузки превращаются из сферических в эллипсоиды, что облегчает течение. Данная реологическая кривая отвечает и течению крови (рис. 31.7), подтверждая ее неньютоновский характер, который определяется преимущественно поведением эритроцитов, занимающими до 45% объема³. С увеличением концентрации эритроцитов вязкость крови особенно быстро возрастает при низких напряжениях сдвига. К возрастанию вязкости приводит и повышение концентрации белков в

плазме крови. На вязкость крови также оказывает влияние состояние мембран эритроцитов. Как известно, нормальные эритроциты отличаются исключительно высокой эластичностью, позволяющей им проникать в мельчайшие капилляры. Отвердение эритроцитов приводит к возрастанию

вязкости их суспензий. Таким образом, анализ реологического поведения крови позволяет выявить ряд заболеваний, связанный с изменением состава и состояния ее компонентов.

Скорость течения *дилатантных* жидкостей растет медленнее, чем приложенное давление; следовательно, их вязкость увеличивается в определенном интервале давления и кривая имеет выпуклость к оси ординат (рис. 31.6, кривая 3). Как правило, эффект дилатансии проявляется в концентрированных дисперсных системах, содержащих не менее 30% дисперсной фазы. Это относительно агрегативно устойчивые системы, где частицы, разделенные прослойками дисперсионной среды, упакованы почти плотно. При деформации большинство частиц неизбежно отодвигаются друг от друга, следовательно, объем, занимаемый каркасом из частиц, увеличивается, а влага всасывается в дила-

³ Плазма крови и лимфа относятся к ньютоновским жидкостям. Их вязкость при естественной температуре близка к $1,4 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

тантную область, оставляя наружную часть пасты сухой. При быстром сдвиге твердые частицы вступают в плотный контакт, что резко повышает силу трения и вязкость. Дилатансия достаточно редкое явление, однако ее следует учитывать, например, в концентрированных суспензиях глины или кварца (42%), крахмальной пасте (40%). В технологических процессах дилатантные свойства паст увеличивают количество энергии, затрачиваемой на перемешивание.

Твердообразные системы в отличие от жидкостей проявляют признаки течения лишь после приложения некоторого предельного давления. Это означает, что их предел текучести не равен нулю ($P_{пред} \neq 0$) (рис. 31.6, кривая 4, рис. 31.3, кривая 2). Из твердообразных систем наиболее распространены в фармации *псевдопластические твердообразные системы*. К их числу относятся многие пасты, мази, кремы.

Для всех твердообразных систем имеется предел текучести - давление, ниже которого эти системы не текут. Поэтому их реологические кривые не проходят через начало координат, а сдвинуты от него на величину предела текучести $P_{пред}$ (рис. 31.3, кривая 2). Деформации (течение) пластических и псевдопластических твердообразных систем, как и течение жидкостей, необратимы.

Структурная вязкость. Исследование кривых течения показывает, что основой многих реологических свойств является межчастичное взаимодействие, т.е. структурирование в дисперсной системе. Понижение вязкости с возрастанием

нагрузки во многом обусловлено наличием у подобных систем структурной вязкости. *Структурная вязкость* - это дополнительная (к ньютоновской) вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних пространственных структур - сеток, нитей, крупных капель эмульсий и т.п. Структурированные системы относятся к *пластичным* телам. Вязкость таких систем с увеличением давления уменьшается вследствие разрушения структуры. На рис. 31.2, кривая 2, видно, что при повышении давления от $P_{пред}$ до P_m уменьшение значения η (отрезок *бв*) продолжается до некоторого предела, после чего она принимает постоянное значение η' (*пластическая вязкость*). Область постоянства вязкости аномально вязких жидкостей и твердообразных систем называют *псевдопластической областью* (отрезок *вг* на рис. 31.2, кривая 2). Дальнейшее повышение давления вызывает увеличение η , но это отклонение связано уже с турбулентностью. У аномально вязких коллоидных систем турбулентность обычно наступает раньше при меньших значениях давления, чем у ньютоновских жидкостей.

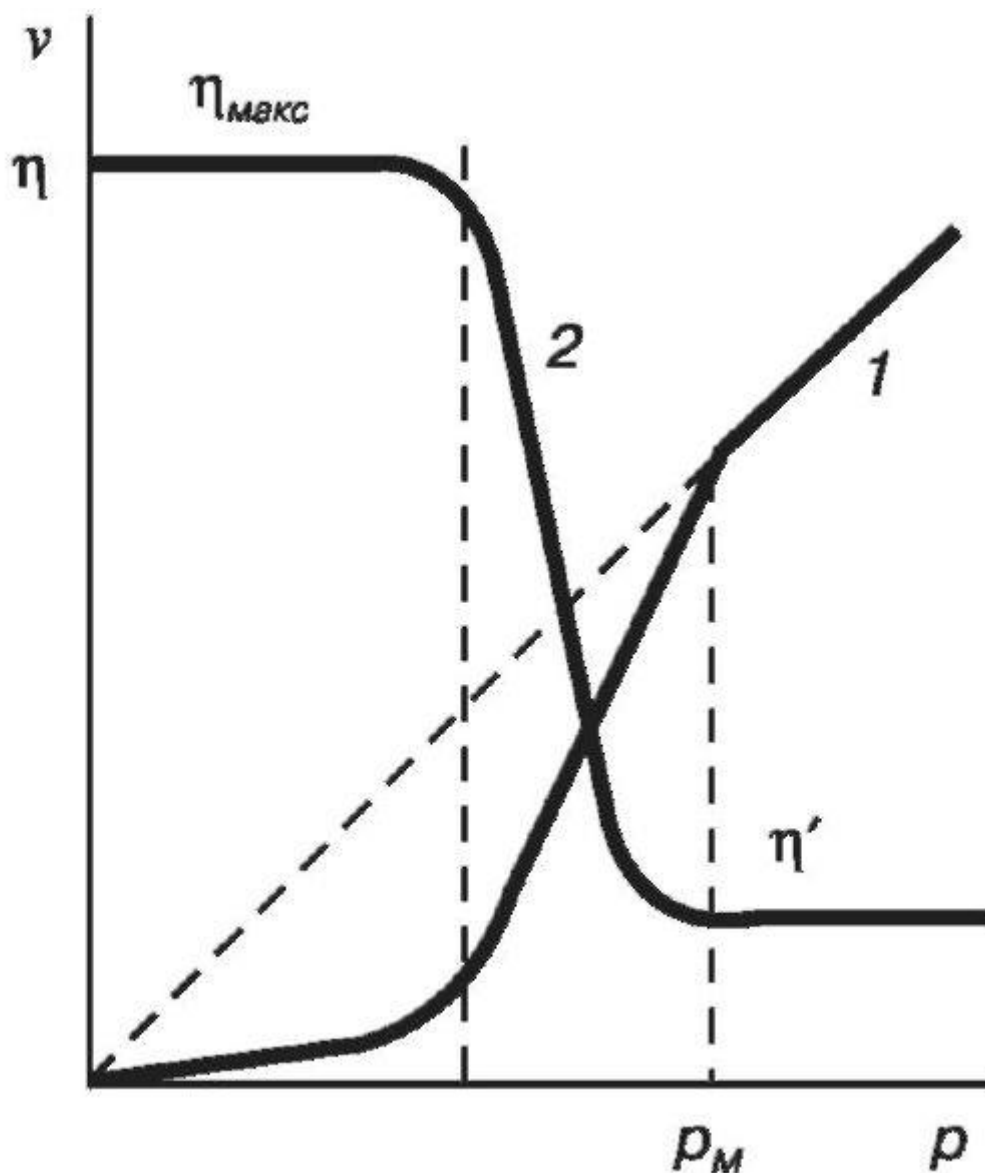


Рис.

31.8. Зависимость скорости течения (1) и вязкости (2) от напряжения сдвига для жидкообразных структурированных систем

Экспериментальные данные показывают, что коллоидные аномально вязкие системы могут течь и при очень малых давлениях и при этом вязкость остается постоянной, но очень высокой ($\eta_{\text{макс}}$ на рис. 31.8). Скорость такого течения чрезвычайно низка и его называют *ползучестью*. Для ползучести характерно перемещение аномально вязкой жидкости без нарушения связей (точнее, связи разрушаются и успевают восстановиться) и структур внутри жидкости. Ползучесть свойственна и псевдопластическим твердообразным системам.

Увеличение давления резко снижает вязкость ползучих систем, пока не наступает вторая область постоянства вязкости - *псевдопластическая* (η' на рис. 31.8).

Уравнение Бингама. Если в дисперсной системе возникла относительно малопрочная структура по всему объему, способная разрушаться при небольшом усилии, то, согласно предположению Бингама, течение начнется только после того, как напряжение сдвига превысит некоторое критическое значение - предел текучести, которое было названо предельным напряжением сдвига по Бингаму P_B . Как только нагрузка превышает P_B , вязкость системы сразу принимает постоянное значение η' . При таких условиях уравнение Ньютона должно быть заменено на уравнение Бингама:

$$P = P_B + \eta' \left(\frac{du}{dx} \right) \quad (31.9)$$

Примером

систем, достаточно хорошо подчиняющихся уравнению Бингама, служат некоторые пасты из глины и консистентные смазки. Легко видеть, что при $P_B = 0$ реологическая кривая пройдет

через начало координат, и уравнение Бингама переходит в уравнение Ньютона.

Однако для большинства структурированных систем величина P_B , характеризующая степень структурообразования в системе, является экстраполяционной (см. рис. 31.3, кривая 2) и не имеет четкого физического смысла. В начальной области течения твердообразных пластичных систем наблюдается вогнутый участок (отрезок *бв* на рис. 31.3, 2), свидетельствующий о том, что структура разрушается не сразу, а постепенно по мере увеличения нагрузки. Следует различать три критических напряжения сдвига: 1) минимальное, соответствующее началу течения - $P_{пред}$; 2) предел текучести по Бингаму - P_B ; и 3) максимальное, соответствующее значению P_m , при котором наблюдается полное разрушение структуры. Пластическая вязкость соответствует наименьшей вязкости аномально вязкой системы - псевдопластической жидкости или твердообразного тела на участке *вг*, где вязкость не зависит от давления (см. рис. 31.3, кривая 2 и рис. 31.2, кривая 2).

Величины P_B , $P_{пред}$ и P_m , являются реологическими характеристиками пластичных и псевдопластичных систем, к которым относятся различные пасты, мази, кремы.

Другой реологической характеристикой таких систем служит величина пластической вязкости η' которую определяют по тангенсу угла наклона линейного участка *вг* реологической кривой (см. рис. 31.3, кривая 2).

Поскольку у структурированных систем вязкость в зависимости от нагрузки может изменяться на несколько порядков, это свойство используют, например, при транспортировке продуктов по трубопроводу. Так, для их перекачки требуется создать такую скорость, которая будет соответствовать минимальной вязкости.

С повышением температуры вязкость структурированных систем резко уменьшается за счет разрушения структуры. При понижении температуры доля структурной вязкости значительно увеличивается в общей (суммарной) вязкости этих систем.

§31.3. Методы определения вязкости

Вискозиметрия является разделом реологии, изучающим вязкость различных объектов.

Измерение вязкости является одним из наиболее распространенных методов коллоидной химии. Т. Грэм назвал приборы для измерения вязкости коллоидоскопами, что подчеркивало роль вискозиметрических исследований. В настоящее время приборы для измерения вязкости называются *вискозиметрами*.

Существует большое число конструкций вискозиметров. Однако наиболее распространенными являются *вискозиметры истечения* (капиллярные) *и ротационные*.

Ротационные вискозиметры характеризуются широкими пределами измерений и высокой воспроизводимостью результатов. Рабочий узел таких вискозиметров представляет собой два коаксиальных цилиндра, зазор между которыми заполняется исследуемой жидкостью. В приборах, работающих с постоянной скоростью деформации, при нагружении внутреннего цилиндра, вращающегося с постоянной скоростью, во вращение вовлекается исследуемая жидкость, которая в свою очередь приводит во вращение второй (измерительный) цилиндр. По уравнению, связывающему скорость вращения и константы прибора, можно вычислить вязкость. Достаточно часто на практике применяют относительные методы определения вязкости, когда можно обойтись без знания констант прибора. Для этого проводят аналогичные опыты на жидкости с известной величиной вязкости и на исследуемой жидкости. Отношение показателей вискозиметра в обоих случаях пропорционально отношению вязкостей, что позволяет определить искомую величину. Важнейшим условием проведения эксперимента является равенство температуры опытов, поскольку

вязкость резко изменяется с температурой. Повышение температуры ведет к уменьшению вязкости.

В *вискозиметрах истечения* вязкость, как правило, оценивается по объему жидкости, протекающей за определенное время через капиллярную трубку (по этой причине в большинстве случаев вискозиметры истечения называются капиллярными). Капиллярные вискозиметры используют для исследования реологических свойств относительно невязких жидкостей. Существует большое количество конструкций капиллярных вискозиметров.

Одним из наиболее простых приборов является капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 31.9). В широкое колено *A* *V*-образной трубки наливают жидкость, которой затем заполняют узкую часть *B* выше метки *1*. Жидкости дают свободно вытекать, при этом отмечают по секундомеру время прохождения мениска от метки *1* до метки *2*.

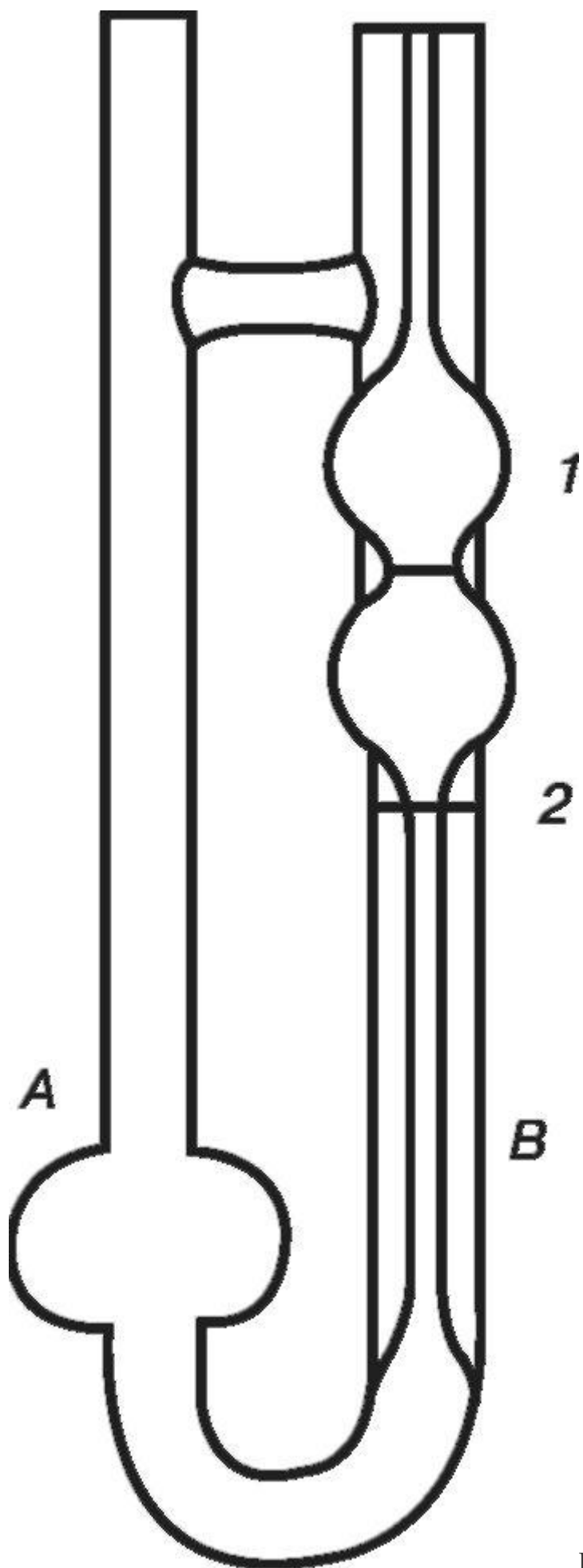


Рис. 31.9. Схема

капиллярного

вискозиметра

Вязкость η , выведенную из уравнений Ньютона и Пуазейля, называют *динамической* вязкостью. При анализе реологического поведения коллоидных растворов на практике часто пользуются величиной *относительной вязкости* $\eta_{\text{отн}} = \eta/\eta_0$ (отношением вязкости раствора к вязкости чистого растворителя при той же температуре) и *удельной вязкости* $= (\eta - \eta_0)/\eta_0$, представляющей собой относительное увеличение вязкости растворителя за счет введения растворенного вещества. Относительная и удельная вязкость - безразмерные величины.

Согласно уравнению Пуазейля (31.6) $\eta = (K/V)Pt$. Для данного вискозиметра объем V вытекающей жидкости постоянен, так как равен ее объему между метками 1 и 2 (рис. 31.9). Поэтому можно принять, что $\eta = K'Pt$. Давление P , под которым вытекает жидкость, зависит от разности уровней h в обоих коленах вискозиметра и плотности жидкости ρ :

$$P = h \cdot \rho \quad (31.10)$$

Определив время истечения для растворителя и исследуемой жидкости, находят относительную вязкость:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{\rho_i t_i}{\rho_0 t_0} \quad (31.11)$$

где индексами i обозначены величины для исследуемого раствора, индексами 0 - для чистого растворителя. Можно принять, что плотность разбавленных растворов равна плотности растворителя, тогда относительная вязкость будет равна отношению времени истечения раствора ко времени истечения растворителя:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{t_i}{t_0} \quad (31.12)$$

Чаще всего ограничиваются определением относительной вязкости, так как измерения абсолютной вязкости связаны со значительны-

ми трудностями. Если исследуемая жидкость является неньютоновской, то следует помнить, что определенная в опыте величина η_i соответствует так называемой *кажущейся* или *эффективной вязкости* η^* , зависящей от условий

проведения опыта (если не было достигнуто предельное напряжение сдвига, при котором получают пластическую вязкость η').

§31.4. Вязкость растворов ВМС

Характерной особенностью растворов ВМС является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например у каучука. Растворы полимеров с той же молекулярной массой, но сферической формой молекул (глобулярные ВМС) имеют меньшую вязкость. Отсюда следует, что вязкость растворов полимеров возрастает пропорционально асимметрии их молекул. При одинаковой химической структуре молекул вязкость закономерно возрастает с увеличением молекулярной массы. Вязкость зависит также от концентрации полимера и межмолекулярных сил взаимодействия.

Растворы ВМС только при очень больших разбавлениях (0,1-0,01%) подчиняются законам Ньютона и Пуазейля. Уравнение Эйнштейна также неприменимо к растворам ВМС, так как их вязкость растет с увеличением концентрации не по линейному закону, а быстрее. Повышение температуры и разбавление уменьшают отклонения от законов Ньютона и Пуазейля. Растворы ВМС средних концентраций ведут себя как аномально-вязкие неньютоновские жидкости. Их вязкость не остается постоянной при увеличении напряжения сдвига, а резко падает, пока не достигнет постоянной величины, но на более низком уровне (см. рис. 31.6, кривая 2).

Аномалии вязкости растворов ВМС можно объяснить тем, что крупные молекулы полимеров взаимодействуют друг с другом, образуя ассоциаты и легкоразрушаемые структуры. Структурированные растворы ВМС в ряде случаев ведут себя как пластичные системы, описываемые уравнением Бингама (31.9). Такие системы характеризуются величинами пластической вязкости (η') и предельного напряжения сдвига по Бингаму (P_B).

§ 31.5. Определение молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом

Средняя (среднеарифметическая) молекулярная масса, найденная методами осмометрии, криометрии или эбулиометрии, не позволяет судить о средней массе отдельных фракций полимера. Такую информацию дает среднемассовая молекулярная масса, найденная методом *вискозиметрии*, в основе которого лежит уравнение Штаудингера. При выводе этого уравнения было использовано

уравнение Эйнштейна (31.8), согласно которому относительная вязкость (η/η_0) раствора полимера определяется равенством:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha\varphi \quad (31.13)$$

Преобразуя (31.13), получаем выражение для удельной вязкости ($\eta_{уд}$) или $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha\varphi \quad (31.14)$$

Естественно, что объемная доля дисперсной фазы связана с массовой концентрацией ($\alpha\varphi - c$). Кроме того, эксперимент показал, что удельная вязкость увеличивается с ростом молекулярной массы (M) даже при одинаковой массовой концентрации, поскольку большие молекулы оказывают большее сопротивление потоку. Таким образом $\eta_{уд}$ пропорциональна не только концентрации, но и молекулярной массе. Для разбавленных растворов полимеров с жесткими палочкообразными молекулами Штаудингер получил уравнение:

$$\eta_{уд} = K_M M c \quad (31.15)$$

где K_M — константа для данного полимергомологического ряда в данном растворителе; M — молекулярная масса полимера; c — массовая концентрация полимера.

Из (31.15) следует:

$$\eta_{уд}/c = K_M M \quad (31.16)$$

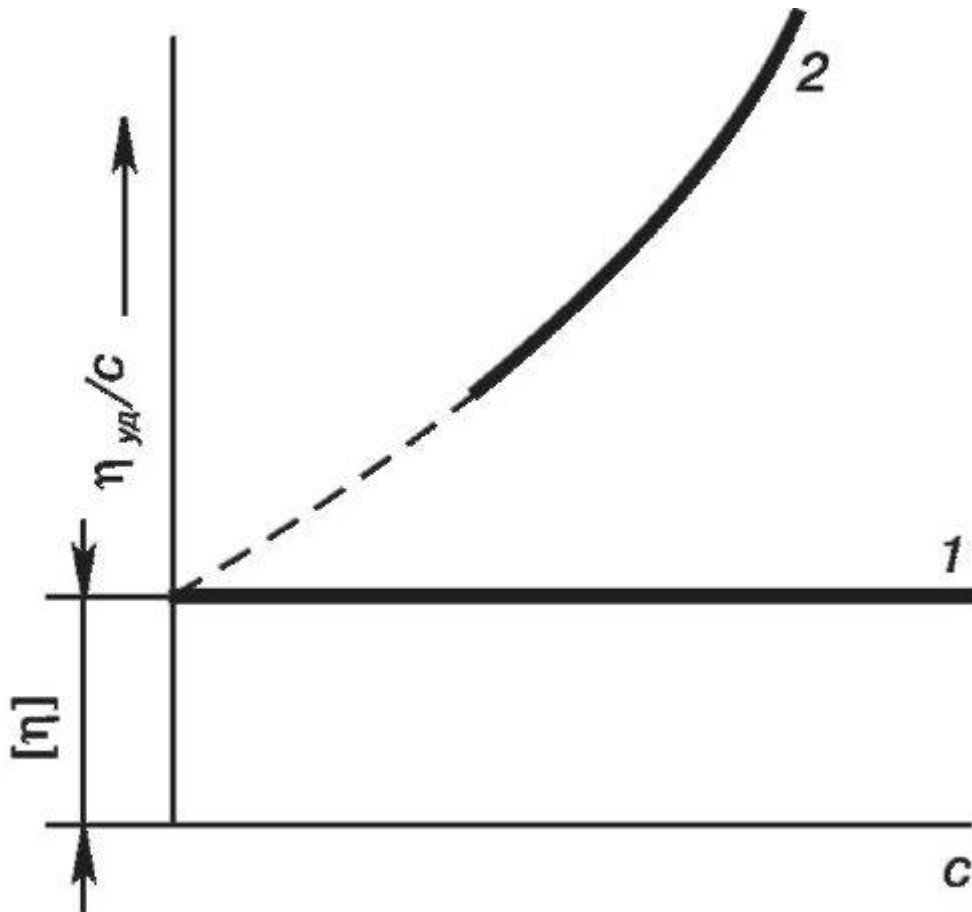


Рис.

31.10. Зависимость приведенной вязкости от концентрации (c) полимера: 1 - раствор с приведенной вязкостью, не зависящей от c ; 2 - раствор, приведенная вязкость которого увеличивается с ростом c

т.е. отношение удельной вязкости к концентрации раствора, называемое *приведенной вязкостью* $\eta_{уд}/c$, не зависит от концентрации раствора полимера; приведенная вязкость пропорциональна молекулярной массе раствора. Константу K_M находят независимым методом, например криометрическим методом определяют молекулярную массу низкомолекулярного члена полимергомологического ряда ($K_M = \eta_{уд}/Mc$). Согласно (31.16), приведенная вязкость раствора полимера при постоянной молекулярной массе не зависит от его концентрации и графически должна соответствовать горизонтальной прямой (рис. 31.10, кривая 1). Эта ситуация

возможно лишь при выполнении двух условий, заложенных при выводе уравнения:

- 1) отсутствие взаимодействия между молекулами (согласно уравнению Эйнштейна);
- 2) жесткости молекулы.

Однако у большинства полимеров приведенная вязкость возрастает с увеличением концентрации в результате взаимодействия макромолекул (рис. 31.10, кривая 2). Выход на горизонтальную прямую возможен лишь в области небольших концентраций. Обычно определяют приведенную вязкость для нескольких концентраций и полученную кривую экстраполируют к нулевой концентрации. Отсекаемый на оси ординат отрезок дает величину так называемой *характеристической вязкости* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim(\eta_{\text{уд}}/c)_{c \rightarrow 0} \quad (31.17)$$

В

уравнение для расчета молекулярной массы (31.16) подставляют величину $[\eta]$ вместо $\eta_{\text{уд}}/c$.

Во многих случаях постоянная K_M из уравнения (31.16) зависит от молекулярной массы полимера, уменьшаясь с ростом длины макромолекул. Это можно объяснить увеличением гибкости у более длинных молекул и изменением их поведения в потоке.

С учетом взаимодействия макромолекул и изменения константы K_M с длиной молекулы в настоящее время для определения молекулярной массы наиболее широко используют уравнение Марка-Куна-Хаувин-ка:

$$[\eta] = KM^a \quad (31.18)$$

где K и a -

постоянные для данного гомологического ряда и растворителя при заданной температуре. Величина a характеризует форму макромолекул в растворе и связана с гибкостью цепей. Значения a обычно лежат в пределах 0,5-1,0. В хорошем растворителе макромолекулы находятся в развернутом состоянии (поскольку полимер лучше сольватирован) в виде *гибких цепей* и растворы имеют большую вязкость. Это соответствует более низким значениям a . В плохом растворителе макромолекулы той же молекулярной массы свертываются в плотные клубки, становясь более жесткими, и вязкость раствора

одинаковой концентрации оказывается меньше, a увеличивается.

Величины K и a приводятся в справочниках (табл. 31.1).

Таблица 31.1. Значения K и a при $T = 298$ К для расчета молекулярных весов некоторых полимеров

Полимер	Растворитель	$K \cdot 10^4$	a
Натуральный каучук	Толуол	5,02	0,67
Поливиниловый спирт	Вода	5,9	0,67
Полистирол	Бензол	3,7	0,62
Полистирол	Толуол	1,28	0,70
Ацетицеллюлоза	Ацетон	1,49	0,82
Метилцеллюлоза	Вода	2,80	0,62
Оксиэтилцеллюлоза	Вода	3,70	0,80

В общем случае с увеличением жесткости макромолекул величина a приближается к единице. При $a = 1$ уравнение (31.18) переходит в урав-

нение, аналогичное уравнению Штаудингера, а приведенная вязкость перестает зависеть от формы макромолекул.

Вопросы для самопроверки

1. Что называют вязкостью? Какие жидкости относят к ньютоновским? неньютоновским?
2. Как классифицируют дисперсные системы по их реологическим свойствам? Приведите типичные кривые течения для них.
3. Чем обусловлено возникновение структурной вязкости? Приведите пример кривой течения системы, обладающей структурной вязкостью.
4. Какие методы определения вязкости вам известны?
5. Как зависит вязкость полимеров от их молекулярной массы, формы макромолекул и их сродства к растворителю?
6. Что называют относительной, удельной и характеристической вязкостью, как их определяют?

Сведения об авторах

1. *Беляев Алексей Петрович, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, профессор, д.т.н.*

2. *Кучук Вера Ивановна, доцент кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, доцент, к.х.н.*

3. *Евстратова Клавдия Ивановна, профессор кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, профессор, д.х.н.*

4. Купина Нина Александровна, доцент кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, доцент, к.х.н.

5. Малахова Евгения Ермиловна, доцент кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной химико-фармацевтической академии, доцент, к.х.н.