

УЧЕБНИК

А.П. Беляев
В.И. Кучук

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора
А.П. Беляева

3-е издание, переработанное и дополненное



ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»

уровень

544
Б-44

УЧЕБНИК

А.П. Беляев
В.И. Кучук

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора
А.П. Беляева

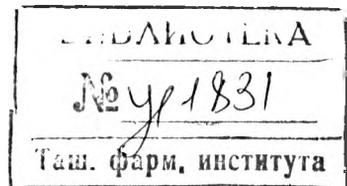
3-е издание, переработанное и дополненное

Министерство науки и высшего образования РФ

Рекомендовано в качестве учебника для студентов учреждений высшего профессионального образования, обучающихся по специальности 33.05.01 «Фармация» по дисциплине «Физическая и коллоидная химия»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2021



УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73-1+24.6я73-1
Б44

01-УЧБ-3168

Авторы:

Алексей Петрович Беляев — д-р тех. наук, проф., зав. кафедрой физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет» Минздрава России;

Вера Ивановна Кучук — канд. хим. наук, заместитель зав. кафедрой физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет» Минздрава России.

Рецензенты:

Виктор Владимирович Гусаров — д-р хим. наук, проф., чл.-кор. РАН, зав. кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»;

Анатолий Николаевич Жуков — д-р хим. наук, проф. кафедры коллоидной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет».

Беляев, А. П.

Б44 Физическая и коллоидная химия : учебник / А. П. Беляев, В. И. Кучук ; под ред. А. П. Беляева. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2021. — 816 с. : ил. — DOI: 10.33029/9704-5690-3-FKX-2021-1-816.

ISBN 978-5-9704-5690-3

Учебник соответствует программе по физической и коллоидной химии для фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских высших учебных заведений. Изложены основы термодинамики, теория растворов, фазовые равновесия, электрохимия, химическая кинетика, гомогенный и гетерогенный катализ, основы молекулярной спектроскопии, физикохимия поверхностных явлений, свойства коллоидных систем, аэрозоли и порошки, суспензии и эмульсии, поверхностно-активные и высокомолекулярные вещества. Показано значение физической и коллоидной химии для фармации.

Учебник предназначен студентам фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских вузов.

УДК 544(075.8)
ББК 24.5я73-1+24.6я73-1

Права на данное издание принадлежат ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа». Воспроизведение и распространение в каком бы то ни было виде части или целого издания не могут быть осуществлены без письменного разрешения ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».

© Беляев А.П., Кучук В.И., 2020
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2021
© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», оформление, 2021

ISBN 978-5-9704-5690-3

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Предисловие к третьему изданию | 15 |
| Предисловие к первому изданию | 16 |
| Список сокращений | 18 |
| Введение | 19 |
| § 1. Предмет и значение физической и коллоидной химии | 19 |
| § 2. Основные этапы развития физической и коллоидной химии | 21 |
| § 3. Основные разделы физической и коллоидной химии и их значение для фармации | 28 |

РАЗДЕЛ 1. ТЕРМОДИНАМИКА

| | |
|--|----|
| Глава 1. Основные положения термодинамики | 33 |
| § 1.1. Термодинамические величины | 33 |
| § 1.2. Термодинамические процессы. Энтропия. Второй закон термодинамики | 34 |
| § 1.3. Первый, второй и обобщенный законы термодинамики. Энергия Гиббса | 38 |
| § 1.4. Изобарный потенциал образования | 40 |
| § 1.5. Энтальпия. Тепловой эффект. Нулевой закон термодинамики. Закон Гесса. Термохимия | 41 |
| § 1.6. Влияние температуры на энергию Гиббса. Уравнение Гиббса–Гельмгольца | 43 |
| § 1.7. Химический потенциал. Уравнение Гиббса–Дюгема | 43 |
| § 1.8. Термодинамика химического равновесия | 44 |
| § 1.9. Уравнение изотермы. Закон действующих масс | 46 |
| § 1.10. Влияние температуры на химическое равновесие | 47 |
| § 1.11. Термодинамика идеальных смесей | 47 |
| Контрольные вопросы и задачи | 49 |
| Глава 2. Начала термодинамики | 51 |
| § 2.1. Термодинамическая система и окружающая среда | 51 |
| § 2.2. Состояние системы. Термодинамические величины. Экстенсивные и интенсивные свойства | 52 |
| § 2.3. Термодинамические процессы, самопроизвольные и несамопроизвольные, равновесные и неравновесные | 54 |
| § 2.4. Внутренняя энергия | 58 |
| § 2.5. Энтальпия | 59 |
| § 2.6. Теплота и работа | 60 |

| | |
|---|------------|
| § 2.7. Нулевое начало термодинамики. Тепловое равновесие | 61 |
| § 2.8. Первое начало термодинамики | 62 |
| § 2.9. Применение первого начала термодинамики для изобарного и изохорного процесса | 63 |
| § 2.10. Тепловые эффекты. Стандартное состояние. Закон Гесса | 65 |
| § 2.11. Применение закона Гесса к расчету тепловых эффектов | 68 |
| § 2.12. Методы расчета теплового эффекта химических реакций с использованием стандартных теплот образования и сгорания | 71 |
| § 2.13. Теплоемкость | 74 |
| § 2.14. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгофа | 75 |
| Контрольные вопросы и задачи | 78 |
| Глава 3. Энтропия. Термодинамические потенциалы | 81 |
| § 3.1. Энтропия | 81 |
| § 3.2. Закон возрастания энтропии (второй закон термодинамики) | 83 |
| § 3.3. Третий закон термодинамики | 86 |
| § 3.4. Расчет изменений энтропии | 87 |
| § 3.5. Фундаментальное уравнение для закрытых систем | 92 |
| § 3.6. Термодинамические потенциалы | 92 |
| § 3.7. Термодинамические потенциалы и работа | 95 |
| § 3.8. Энтропия как мера связанной энергии | 96 |
| § 3.9. Термодинамические потенциалы и их частные производные | 97 |
| § 3.10. Химический потенциал. Уравнение Гиббса–Дюгема | 99 |
| § 3.11. Зависимость изобарного потенциала от температуры. Уравнение Гиббса–Гельмгольца | 100 |
| § 3.12. Химический потенциал идеального газа | 101 |
| § 3.13. Фугитивность и активность | 102 |
| Контрольные вопросы и задачи | 105 |
| Глава 4. Растворы неэлектролитов | 106 |
| § 4.1. Общая характеристика растворов | 106 |
| § 4.2. Способы выражения концентрации растворов | 107 |
| § 4.3. Термодинамика идеальных газовых смесей | 108 |
| § 4.4. Идеальные растворы. Давление пара идеального раствора. Закон Рауля | 110 |
| § 4.5. Термодинамика идеальных растворов | 112 |
| § 4.6. Давление пара неидеальных растворов. Закон Генри | 114 |
| § 4.7. Активность. Коэффициент активности | 115 |
| Контрольные вопросы и задачи | 116 |

| | |
|--|-----|
| Глава 5. Термодинамика химического равновесия | 117 |
| § 5.1. Условие химического равновесия | 117 |
| § 5.2. Закон действующих масс. Константа равновесия | 119 |
| § 5.3. Равновесие простых газовых реакций | 121 |
| § 5.4. Равновесие реакций в растворах | 124 |
| § 5.5. Уравнение изотермы химической реакции | 125 |
| § 5.6. Стандартный потенциал образования | 127 |
| § 5.7. Влияние внешних условий на равновесие | 129 |
| § 5.8. Уравнение изобары и изохоры | 131 |
| § 5.9. Расчет теоретического выхода продукта реакции | 133 |
| § 5.10. Термодинамика неравновесных процессов | 137 |
| Контрольные вопросы и задачи | 140 |

РАЗДЕЛ 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

| | |
|--|-----|
| Глава 6. Равновесие фаз. Однокомпонентные системы | 143 |
| § 6.1. Условия фазового равновесия. Правило фаз Гиббса | 143 |
| § 6.2. Обоснование условий фазового равновесия | 144 |
| § 6.3. Обоснование правила фаз Гиббса | 145 |
| § 6.4. Фазовые переходы. Сосуществование фаз | 148 |
| § 6.5. Уравнение Клапейрона | 151 |
| § 6.6. Вывод уравнения Клапейрона | 151 |
| § 6.7. Уравнение Клапейрона—Клаузиуса | 153 |
| § 6.8. Интегрирование уравнения Клапейрона—Клаузиуса | 153 |
| § 6.9. Диаграмма состояния | 155 |
| § 6.10. Диаграмма состояния воды | 156 |
| Контрольные вопросы и задачи | 158 |

| | |
|--|-----|
| Глава 7. Бинарные системы. Коллигативные свойства | 159 |
| § 7.1. Диффузия. Закон Фика | 159 |
| § 7.2. Осмос и осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа | 160 |
| § 7.3. Понижение температуры замерзания | 164 |
| § 7.4. Повышение температуры кипения раствора твердого нелетучего вещества в жидкости | 165 |
| § 7.5. Определение молярной массы растворенного вещества криоскопическим, эбулиоскопическим и осмотическим методами | 167 |
| Контрольные вопросы и задачи | 169 |

| | |
|---|-----|
| Глава 8. Бинарные системы. Фазовые равновесия. Многокомпонентные системы | 170 |
| § 8.1. Общие положения | 170 |
| § 8.2. Значение фазовых диаграмм для фармации | 171 |
| § 8.3. Анализ диаграмм состояния | 172 |

| | |
|---|------------|
| § 8.4. Равновесия кристалл — жидкий раствор. Классификация | 172 |
| § 8.5. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии | 173 |
| § 8.6. Феноменологическое описание процесса кристаллизации системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии | 176 |
| § 8.7. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и ограниченной растворимостью в твердом состоянии | 179 |
| § 8.8. Феноменологическое описание процесса кристаллизации | 181 |
| § 8.9. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии, которые в твердом состоянии образуют химические соединения, плавящиеся конгруэнтно | 183 |
| § 8.10. Диаграмма состояния системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях | 185 |
| § 8.11. Кристаллизация раствора из компонентов, неограниченно растворимых друг в друге в жидком и твердом виде | 187 |
| § 8.12. Равновесие жидкость—жидкость. Ограниченно растворимые жидкости | 188 |
| § 8.13. Равновесие жидкость—пар. Взаимно растворимые жидкости | 192 |
| § 8.14. Диаграмма кипения взаимно растворимых жидкостей | 194 |
| § 8.15. Испарение взаимно растворимых жидкостей | 196 |
| § 8.16. p — X -диаграмма взаимно растворимых жидкостей | 197 |
| § 8.17. Жидкости с отклонениями от закона Рауля. Второй закон Гиббса—Коновалова. Закон Вревского | 198 |
| § 8.18. Равновесие жидкость—пар. Взаимно несмешивающиеся жидкости | 201 |
| Контрольные вопросы и задачи | 203 |
| Глава 9. Многокомпонентные системы. Закон распределения | 204 |
| § 9.1. Закон распределения | 204 |
| § 9.2. Диаграмма состояния трехкомпонентных систем | 206 |
| § 9.3. Диаграмма состояния трехкомпонентной жидкой смеси | 209 |
| Контрольные вопросы и задачи | 211 |
| Глава 10. Методы анализа и разделения | 212 |
| § 10.1. Термический анализ | 212 |
| § 10.2. Дифференциальный термический анализ | 216 |
| § 10.3. Некоторые методы очистки веществ | 218 |

| | |
|--|-----|
| § 10.4. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом простой перегонки | 220 |
| § 10.5. Разделение неограниченно растворимых жидкостей методом фракционной перегонки. Ректификация | 222 |
| § 10.6. Методы разделения азеотропных смесей | 226 |
| § 10.7. Экстракция | 227 |
| § 10.8. Экстракция типа твердое тело — жидкость | 230 |
| Контрольные вопросы и задачи | 232 |

РАЗДЕЛ 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

| | |
|---|------------|
| Глава 11. Растворы электролитов и ионные равновесия. | |
| Слабые электролиты | 235 |
| § 11.1. Растворы электролитов | 235 |
| § 11.2. Равновесие электролитической диссоциации в растворе | 236 |
| § 11.3. Кислотно-основное равновесие | 238 |
| § 11.4. Термодинамическая константа диссоциации. Активность. Коэффициент активности. Ионная сила раствора | 244 |
| § 11.5. Гидролиз. Расчет pH гидролизованых растворов | 246 |
| § 11.6. Буферные растворы. Расчет pH буферных растворов | 250 |
| Контрольные вопросы и задачи | 254 |
| Глава 12. Сильные электролиты. Растворы электролитов и ионные равновесия | 255 |
| § 12.1. Причины электролитической диссоциации | 255 |
| § 12.2. Активности электролитов | 258 |
| § 12.3. Особенности свойств сильных электролитов. Теория Дебая—Хюккеля | 259 |
| § 12.4. Основные понятия теории ассоциации | 261 |
| § 12.5. Понятие сольватации ионов | 262 |
| Контрольные вопросы и задачи | 263 |
| Глава 13. Равновесные электродные процессы | 265 |
| § 13.1. Общие положения | 265 |
| § 13.2. Феноменология возникновения электродного потенциала | 265 |
| § 13.3. Электродные потенциалы | 267 |
| § 13.4. Гальванические элементы. Электродвижущая сила. Измерение электродвижущей силы | 269 |
| § 13.5. Диффузионный потенциал | 273 |

| | |
|--|------------|
| § 13.6. Способы обозначений для гальванических элементов | 274 |
| § 13.7. Термодинамика гальванического элемента. | |
| Уравнение Нернста | 275 |
| § 13.8. Основное уравнение потенциала электрода | 276 |
| § 13.9. Экспериментальное определение электродных потенциалов. | |
| Стандартный водородный электрод | 277 |
| § 13.10. Обратимые и необратимые электроды. Классификация обратимых электродов | 280 |
| § 13.11. Потенциометрическое определение физико-химических величин | 290 |
| § 13.12. Потенциометрия | 295 |
| § 13.13. Современные химические источники тока | 301 |
| Контрольные вопросы и задачи | 305 |
| Глава 14. Неравновесные электродные процессы. Электролиз. | |
| Полярография. Амперометрическое титрование | 306 |
| § 14.1. Неравновесные электродные процессы | 306 |
| § 14.2. Электролиз | 306 |
| § 14.3. Законы Фарадея. Электрохимические эквиваленты. | |
| Выход вещества по току | 308 |
| § 14.4. Скорость электрохимических процессов | 309 |
| § 14.5. Кулонометрия | 309 |
| § 14.6. Потенциал разложения и перенапряжение | 312 |
| § 14.7. Электродная поляризация | 314 |
| § 14.8. Полярография | 317 |
| § 14.9. Амперометрическое титрование | 319 |
| § 14.10. Электрохимическая коррозия металлов | 324 |
| Контрольные вопросы и задачи | 325 |
| Глава 15. Электрическая проводимость растворов | 326 |
| § 15.1. Движение ионов в электрическом поле. | |
| Удельная электрическая и молярная (эквивалентная) проводимость растворов электролитов. | |
| Закон Кольрауша | 326 |
| § 15.2. Влияние разбавления на удельную проводимость растворов электролитов | 333 |
| § 15.3. Числа переноса | 335 |
| § 15.4. Измерение электрической проводимости растворов электролитов | 337 |
| § 15.5. Кондуктометрия | 338 |
| § 15.6. Кондуктометрическое титрование | 341 |
| Контрольные вопросы и задачи | 344 |

РАЗДЕЛ 4. ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ

| | |
|--|-----|
| Глава 16. Элементы квантовой химии | 347 |
| § 16.1. Основные понятия квантовой механики | 347 |
| § 16.2. Квантово-механическое объяснение строения атома | 349 |
| § 16.3. Атомные уровни энергии | 352 |
| § 16.4. Связь строения атома с периодической системой Д.И. Менделеева | 354 |
| § 16.5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону | 355 |
| § 16.6. Химическая связь и ее параметры | 355 |
| § 16.7. Межмолекулярные взаимодействия. Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь | 360 |
| § 16.8. Электронные термы молекулы. | 363 |
| Контрольные вопросы и задачи | 366 |
| Глава 17. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом | 367 |
| § 17.1. Электромагнитное излучение | 367 |
| § 17.2. Электрон. Электронография. Электронная микроскопия | 370 |
| § 17.3. Молекулярная спектроскопия | 379 |
| § 17.4. Вращательные спектры двухатомных молекул | 380 |
| § 17.5. Колебательные спектры двухатомных молекул | 382 |
| § 17.6. Колебательно-вращательный спектр | 387 |
| § 17.7. Колебательный спектр конденсированных сред | 391 |
| § 17.8. Спектроскопия комбинационного рассеяния | 392 |
| § 17.9. Электронные спектры | 393 |
| § 17.10. Дипольный момент | 396 |
| § 17.11. Диэлектрическая проницаемость | 396 |
| § 17.12. Поляризация | 398 |
| § 17.13. Явление преломления света. Показатель преломления | 399 |
| § 17.14. Оптическая активность веществ и поляризация света | 404 |
| § 17.15. Поляриметрия | 407 |
| § 17.16. Радиоспектроскопия, электронный парамагнитный резонанс и ядерно-магнитный резонанс | 408 |
| Контрольные вопросы и задачи | 414 |
| Глава 18. Элементы статистической термодинамики и современных методов расчета термодинамических величин | 416 |
| § 18.1. Микроскопическое описание состояния методом классической механики | 416 |
| § 18.2. Микроскопическое описание состояния в квантовой статистике | 417 |
| § 18.3. Микроканоническое и каноническое среднее | 418 |

| | |
|--|-----|
| § 18.4. Связь энтропии и статистического веса | 419 |
| § 18.5. Каноническое распределение Гиббса | 420 |
| § 18.6. Статистическое определение свободной энергии | 421 |
| Контрольные вопросы и задачи | 424 |

РАЗДЕЛ 5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

| | |
|---|------------|
| Глава 19. Кинетика химических реакций | 427 |
| § 19.1. Основные принципы и уравнения формальной кинетики | 427 |
| § 19.2. Скорость химической реакции | 428 |
| § 19.3. Кинетическое уравнение | 429 |
| § 19.4. Кинетика реакций в статических условиях | 430 |
| § 19.5. Методы определения порядка химических реакций | 433 |
| § 19.6. Сложные реакции | 436 |
| § 19.7. Цепные реакции | 441 |
| § 19.8. Фотохимические реакции | 445 |
| § 19.9. Принцип детального равновесия | 448 |
| § 19.10. Кинетика гетерогенных процессов | 449 |
| § 19.11. Влияние температуры на скорость реакции | 452 |
| § 19.12. Молекулярная кинетика. Теория активных столкновений | 456 |
| § 19.13. Молекулярная кинетика. Теория активированного комплекса | 458 |
| § 19.14. Влияние растворителя на кинетику химической реакции. | 462 |
| § 19.15. Влияние ионной силы на скорость реакции | 464 |
| Контрольные вопросы и задачи | 468 |
| Глава 20. Катализ | 469 |
| § 20.1. Общие положения и закономерности катализа | 469 |
| § 20.2. Гомогенный катализ | 472 |
| § 20.3. Кислотный и основной катализ | 474 |
| § 20.4. Гомогенно-каталитические реакции, катализируемые комплексными соединениями | 475 |
| § 20.5. Ферментативный катализ | 476 |
| § 20.6. Гетерогенный катализ | 480 |
| Контрольные вопросы и задачи | 483 |

РАЗДЕЛ 6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

| | |
|---|------------|
| Глава 21. Термодинамика поверхностных явлений | 487 |
| § 21.1. Поверхностная энергия Гиббса. Поверхностное натяжение | 487 |
| § 21.2. Факторы, влияющие на поверхностное натяжение | 491 |

| | |
|---|------------|
| § 21.3. Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества. Адсорбция | 495 |
| § 21.4. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса | 499 |
| § 21.5. Смачивание. Инверсия смачивания. Растекание. Поверхностные пленки | 501 |
| § 21.6. Когезия. Адгезия. Флотация | 515 |
| § 21.7. Методы определения поверхностного натяжения | 520 |
| Контрольные вопросы и задачи | 523 |
| Глава 22. Адсорбция | 525 |
| § 22.1. Сорбция. Виды адсорбции | 525 |
| § 22.2. Поверхностная активность. Правило Дюкло–Траубе | 528 |
| § 22.3. Адсорбция на границе раздела жидкость–газ. Анализ изотермы адсорбции Ленгмюра. Определение размеров молекул поверхностно-активных веществ | 532 |
| § 22.4. Адсорбция на твердой поверхности. Теории адсорбции | 534 |
| § 22.5. Закономерности адсорбции на твердых адсорбентах. Особенности адсорбции на пористых адсорбентах | 545 |
| § 22.6. Адсорбция электролитов. Образование двойного электрического слоя. Ионный обмен | 550 |
| Контрольные вопросы и задачи | 559 |
| Глава 23. Хроматография | 561 |
| § 23.1. Сущность и классификация хроматографии | 561 |
| § 23.2. Основные хроматографические параметры | 564 |
| § 23.3. Теоретические основы хроматографии | 566 |
| § 23.4. Анализ и методы расчета хроматограмм | 569 |
| § 23.5. Плоскостная, ионообменная и гель-хроматография | 570 |
| Контрольные вопросы и задачи | 578 |

РАЗДЕЛ 7. КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

| | |
|--|------------|
| Глава 24. Природа и классификация дисперсных систем | 581 |
| § 24.1. Историческое развитие науки о коллоидах | 581 |
| § 24.2. Классификация по размеру частиц (дисперсности) | 583 |
| § 24.3. Классификация по агрегатному состоянию фаз | 585 |
| § 24.4. Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы | 587 |
| § 24.5. Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой | 588 |

| | |
|--|------------|
| § 24.6. Растворы высокомолекулярных соединений | 589 |
| Контрольные вопросы и задачи | 590 |
| Глава 25. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем | 591 |
| § 25.1. Броуновское движение | 591 |
| § 25.2. Диффузия | 593 |
| § 25.3. Осмотическое давление | 596 |
| § 25.4. Седиментация в дисперсных системах и седиментационный анализ | 599 |
| Контрольные вопросы и задачи | 607 |
| Глава 26. Оптические свойства дисперсных систем | 609 |
| § 26.1. Особенности оптических свойств дисперсных систем | 609 |
| § 26.2. Рассеяние света | 609 |
| § 26.3. Поглощение света | 613 |
| § 26.4. Оптическая анизотропия | 615 |
| § 26.5. Оптические методы анализа дисперсности | 615 |
| Контрольные вопросы и задачи | 622 |
| Глава 27. Электрический заряд коллоидных частиц. | |
| Электрокинетические явления | 623 |
| § 27.1. Теории строения двойного электрического слоя. Потенциалы двойного электрического слоя | 623 |
| § 27.2. Влияние электролитов на строение двойного электрического слоя | 628 |
| § 27.3. Строение коллоидных частиц лиофобных золей | 632 |
| § 27.4. Электрокинетические явления | 635 |
| § 27.5. Разделение методом электрофореза | 644 |
| Контрольные вопросы и задачи | 647 |
| Глава 28. Методы получения и очистки коллоидных растворов | 649 |
| § 28.1. Конденсационные методы получения коллоидных систем | 649 |
| § 28.2. Получение коллоидных систем методами диспергирования | 654 |
| § 28.3. Методы очистки коллоидных растворов | 663 |
| § 28.4. Некоторые свойства мембран для диализа и ультрафильтрации | 669 |
| Контрольные вопросы и задачи | 670 |
| Глава 29. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем | 672 |
| § 29.1. Леофильные и лиофобные дисперсные системы. Виды устойчивости | 672 |
| § 29.2. Агрегация и устойчивость гидрофобных золей | 674 |
| § 29.3. Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем | 675 |

| | |
|--|------------|
| § 29.4. Теории устойчивости и коагуляции | 677 |
| § 29.5. Скорость коагуляции | 684 |
| § 29.6. Закономерности коагуляции гидрофобных зольей под действием электролитов | 687 |
| § 29.7. Коллоидная защита. Флокуляция | 697 |
| Контрольные вопросы и задачи | 701 |
| Глава 30. Классы микрогетерогенных систем | 703 |
| § 30.1. Аэрозоли и порошки | 703 |
| § 30.2. Суспензии | 710 |
| § 30.3. Эмульсии | 713 |
| § 30.4. Пены | 726 |
| § 30.5. Коллоидная химия и экологические проблемы фармации | 729 |
| Контрольные вопросы и задачи | 733 |
| Глава 31. Поверхностно-активные вещества. Коллоидные системы, образованные поверхностно-активными веществами | 735 |
| § 31.1. Классификация и общая характеристика поверхностно-активных веществ | 735 |
| § 31.2. Гидрофильно-липофильный баланс поверхностно-активных веществ. Число гидрофильно- липофильного баланса | 738 |
| § 31.3. Мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ. Критическая концентрация мицеллообразования. Солюбилизация | 740 |
| § 31.4. Применение поверхностно-активных веществ в фармации | 749 |
| Контрольные вопросы и задачи | 750 |

РАЗДЕЛ 8. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ

| | |
|--|------------|
| Глава 32. Получение и свойства высокомолекулярных соединений | 753 |
| § 32.1. Классификация высокомолекулярных соединений. Структура, форма и гибкость макромолекул | 753 |
| § 32.2. Фазовые состояния высокомолекулярных соединений | 757 |
| § 32.3. Взаимодействие высокомолекулярных соединений с растворителем. Набухание | 760 |
| § 32.4. Свойства растворов высокомолекулярных соединений | 764 |
| § 32.5. Полиэлектролиты | 766 |

| | |
|---|-----|
| § 32.6. Осмотическое давление растворов высокомолекулярных соединений (молекулярных коллоидов). Мембранное равновесие Доннана | 769 |
| § 32.7. Гели и студни | 774 |
| Контрольные вопросы и задачи | 780 |

РАЗДЕЛ 9. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

| | |
|--|-----|
| Глава 33. Структурно-механические свойства и реологический метод исследования дисперсных систем | 783 |
| § 33.1. Реологические свойства коллоидных систем. Ньютоновские жидкости | 783 |
| § 33.2. Аномалия вязкости. Неньютоновские жидкости и структурированные системы | 789 |
| § 33.3. Методы определения вязкости | 793 |
| § 33.4. Вязкость растворов высокомолекулярных соединений | 795 |
| § 33.5. Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений вискозиметрическим методом | 796 |
| Контрольные вопросы и задачи | 798 |
| Литература | 800 |
| Предметный указатель | 806 |

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая книга представляет собой новое издание учебника «Физическая и коллоидная химия», основанного на одноименном курсе, читаемом в Санкт-Петербургском государственном химико-фармацевтическом университете.

С тех пор как появилось первое издание этой книги, прошло полтора десятилетия. За это время многое изменилось. Изменились студенты, изменились мы, изменились наши взгляды на многое, но, как показал опыт, книга остается востребованной теми, кто хочет познакомиться с физической химией. В связи с этим мы предлагаем переработанное издание учебника, который, как и прежде, имеет целью научить основам физической химии, но так, чтобы впоследствии не пришлось переучиваться.

Учебник содержит девять больших разделов и тридцать три главы. Почти все главы существенно переработаны, дополнены новым материалом, исправлены случайные ошибки и неточности. При написании и переработке учебника авторы повседневно общались со своими коллегами по специальности, что, несомненно, улучшило его качество.

Надеемся, что эта книга будет полезной и востребованной.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

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

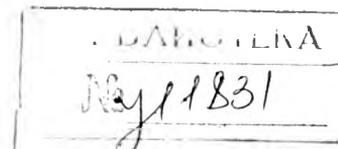
Не скажешь, что в последнее десятилетие не издавались учебники и учебные пособия по физической и коллоидной химии. Может быть, их было даже слишком много. Однако они оказывались либо слишком сложными для второкурсника-фармацевта, либо, наоборот, были слишком приблизительными. Учебника промежуточного 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 разработана в процессе преподавания курса физической и коллоидной химии студентам 2–3-го курсов Санкт-Петербургской химико-фармацевтической государственной академии. Однако изложение не является только качественным: всюду, где представлялось возможным, были привлечены 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 ее используют профессионалы. Нашей особой задачей было естественное введение в общий курс идей квантовой химии, статистической физики, молекулярной спектроскопии и нанотехнологий.

Всякая книга несет отпечаток личности авторов — 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.



СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ААС — атомно-абсорбционная спектроскопия
АФС — атомно-флуоресцентная спектроскопия
АЭС — атомно-эмиссионная спектроскопия
ВМС — высокомолекулярные соединения
ГЛБ — гидрофильно-липофильный баланс
ДЛФО — современная физическая теория устойчивости коллоидных систем, была создана Б.В. Дерягиным и Л.Д. Ландау (1937), Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941)
ДТА — дифференциальный термический анализ
ДЭС — двойной электрический слой
ИЭТ — изоэлектрическая точка
ККМ — критическая концентрация мицеллообразования
КР — комбинационное рассеяние
ПАВ — поверхностно-активные вещества
ПИВ — поверхностно-инактивные вещества
ПОИ — потенциалобразующие ионы
СВЧ — сверхвысокочастотный
СВЭ — стандартный водородный электрод
СИ — система интернациональная
ТАС — теория активных столкновений
ТСХ — тонкослойная хроматография
ТЭ — точка эквивалентности
ЭДС — электродвижущая сила
ЭПР — электронный парамагнитный резонанс
ЯМР — ядерно-магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Предмет и значение физической и коллоидной химии

Начало Библии, как не что иное, письменно указывает на величие науки: наука учит познавать, «делает человека равным Богу». Однако познать — это не просто узнать; познать — значит уметь объяснить. Алхимия была искусством до тех пор, пока аккумулировала экспериментальные результаты, пока не обладала эффективным способом 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 — 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 ввел М. В. Ломоносов (1752—1753); он же впервые дал ее определение, сформулировал предмет и задачи, установил 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 вызвала 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, то есть из объектов, которые велики по сравнению с атомными размерами и образованы огромным числом молекул. Этот мир чрезвычайно разнообразен и сложен, он включает 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, сопровождаемые 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 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, но 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

коллоидную химию, занимающуюся изучением коллоидных систем, можно рассматривать в качестве физической химии высокодисперсных гетерогенных систем.

§ 2. Основные этапы развития физической и коллоидной химии

Физическая химия — наука, сегодня входящая в перечень основных дисциплин естествознания, имеет своим началом работы М.В. Ломоносова 1752–1754 гг. Он первый предложил термин «физическая химия» для области науки, промежуточной между химией и физикой, для этой научной дисциплины определение: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешенных телах при химических операциях» (Полное собр. соч., Т. 2, 1951. С. 483) и составил для студентов курс «Введение в истинную физическую химию», сопровождавшийся лекционными демонстрациями и практикумом.

Однако становление физической химии как науки в последующем заняло 125 лет. В этот период общехимические, общезначимые и собственно физико-химические исследования в большинстве случаев были тесно переплетены, взаимно связаны, и их часто невозможно разделить. Ряд фундаментальных законов и понятий химии и физики, установленных в этот период, явились в то же время основой последующего развития физической химии. К таким трудам относятся окончательное установление закона сохранения массы, создание представлений об атомном весе, открытие закона сохранения энергии, введение абсолютной шкалы температур, понятия энтропии и установление второго закона термодинамики, создание теории электричества.

В этот же период некоторые исследования постепенно выделялись в самостоятельные разделы и приобретали специфическую физико-химическую окраску. К ним относится прежде всего открытие явления адсорбции из растворов (Т. Ловиц, 1785), открытие в начале XIX в. каталитических реакций (Г. Дэви, Л. Тенар) и установление представления о катализе (Я. Берцелиус, 1835). Благодаря исследованиям А. Вольта, В.В. Петрова, Г. Дэви, М. Фарадея в конце XVIII — первой половине XIX в. закладываются основы теории электрохимических процессов. Создаются представления о скачках электрического потенциала на границах соприкосновения металлов, о возникновении заряженных частиц — ионов в растворах, подвергающихся электролизу, и, наконец,

устанавливаются законы Фарадея, связывающие количество электричества и его химическое действие при электролизе.

Количественное изучение тепловых эффектов, связанных с химическими превращениями, начатое во Франции А. Лавуазье и П. Лапласом (1779–1784), завершается установлением закона Г. Гесса (1840) и закона зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры (Г. Кирхгоф).

В третьей четверти XIX в. окончательно установлен газовый закон для идеальных газов (Б. Клапейрон, Д.И. Менделеев), завершены работы по применению термодинамики к химическим равновесиям в гомогенных системах (Дж. Гиббс). В области учения о химическом равновесии установлен закон действующих масс (К. Гульдберг и П. Ваге, Н.Н. Бекетов), завершаются работы по становлению химической кинетики (Л. Вильгельми, Р.А. Мишуткин), по исследованию процессов переноса электричества ионами в растворе (И. Гитторф, Ф. Кальрауш), исследованиям фотосинтеза (К.А. Тимирязев) и др.

Выдающуюся роль в формировании учебной дисциплины «Физическая химия» сыграла научно-педагогическая деятельность Н.Н. Бекетова и В. Оствальда, относящаяся ко второй половине XIX в. Н.Н. Бекетов впервые после Ломоносова вновь сформулировал и обосновал положение о физической химии как самостоятельной науке. С 1865 г. он в течение ряда лет читал в Харьковском университете курс физической химии, изданный литографским способом; по его инициативе в Харьковском университете в 1864 г. было организовано физико-химическое отделение, существовавшее 24 года. Вслед за Бекетовым началось преподавание физической химии в других университетах: Ф.М. Флавицкий (Казань, 1874), В. Оствальд (Юрьев, 1880), И.А. Каблуков (Москва, 1886). В Лейпцигском университете в 1887 г. во главе с В. Оствальдом основана первая кафедра физической химии, под его редакцией начал издаваться первый научный журнал физической химии. Лейпциг становится основным центром бурного развития физической химии при ведущем участии В. Оствальда, Я.Г. Вант-Гоффа, С. Аррениуса и В. Ненста. В 80-х годах XIX в. завершается становление физической химии как самостоятельной научной и учебной дисциплины и она получает повсеместное признание.

В период с 80-х годов XIX в. и в начале XX в. развитие физической химии связано в основном с приложением термодинамики к химическим равновесиям, разработкой формальной кинетики химических превращений, созданием физической теории разбавленных растворов

и теории электролитической диссоциации. Главные направления исследования в этот период имеют своей целью установление связи между макроскопическими химическими характеристиками систем (состав, макроскопическая скорость реакции, выход продуктов) и физическими свойствами веществ и процессов. Закладываются основы учения о дисперсном (коллоидном) состоянии вещества. Это направление развивается в дальнейшем в большой самостоятельный раздел физической химии — коллоидную химию. В этот же период разрабатываются представления о катализе и каталитических превращениях. Можно отметить достижения в области термохимии — определение теплот химических реакций большого числа веществ в работах школ М. Бертло, Ю. Гомсена, В.Ф. Лугинина, Н.Н. Бекетова и других ученых и открытие некоторых закономерностей в теплотах образования и теплотах сгорания веществ в зависимости от их химического строения, развитие химической термодинамики (Дж. Гиддс, Я.Г. Вант-Гофф, В. Нернст, Ф. Табер, А. Ле Шателье), в области учения о растворах — установление законов давления пара над растворами (Ф. Рауль, Д.П. Коновалов), законов осмотического давления и других свойств разбавленных растворов, развитие химической теории растворов (Д.И. Менделеев, В.Ф. Алексеев) и теории электролитической диссоциации (С. Аррениус, Н.А. Каблуков, В.А. Кистяковский). В теории гальванических элементов были сформулированы представления об электродных потенциалах (В. Нернст). В химической кинетике окончательно сформулированы и детально разработаны основные принципы формальной кинетики (Я.В. Вант-Гофф), введено представление об энергии активации (С. Аррениус), исследована кинетика сопряженных реакций (Н.А. Шилов) и реакций окисления (А.Н. Бах), изучена роль промежуточных продуктов в химических реакциях. Получили дальнейшее развитие представления о катализе, ведущие начало от М. Фарадея. В этот период были разработаны математические принципы кристаллографии (Е.С. Федоров, А. Шенфлис), законы роста кристаллов (П. Кюри, Г.В. Вульф), основы физико-химического анализа (Н.С. Курнаков, Т. Тамман). Установлены основные законы адсорбции (Дж. Гиббс, 1878), изучен ряд практически важных процессов адсорбции на углях и других адсорбентах (Н.Д. Зелинский, Н.А. Шилов, А.В. Раковский, А.А. Титов), положено начало хроматографии (М.С. Цвет).

В области строения молекул на базе теории Бутлерова развивается представление о связи строения и физико-химических свойств

веществ, устанавливаются частные и общие закономерности в этой области. Теория строения и стехиометрия комплексных соединений (А. Вернер) позволили в дальнейшем распространить исследования закономерности в строении и свойствах также на комплексные соединения. Накапливается большой экспериментальный материал по спектрам испускания и спектрам поглощения молекул и делаются первые попытки его интерпретации. В рассматриваемый период реализованы первые значительные приложения закономерностей физической химии к техническим проблемам. К ним относятся синтез аммиака и другие газовые промышленные реакции, теория соляных равновесий в применении к разработке соляных отложений (Я.Г. Вант-Гофф, Н.С. Курнаков), применение химической термодинамики в металлургии (А. Ле Шателье), теории и методов исследования металлических сплавов (А. Ле Шателье, Н.С. Курнаков).

Основной чертой развития физической химии в конце XIX и начале XX в. является широкое применение термодинамических методов и макроскопических представлений. Влияние таких фундаментальных открытий, как периодический закон Д.И. Менделеева и теория химических соединений Бутлерова, на физическую химию проявится значительно позднее, уже в XX в. По-видимому, хотя периодический закон и теория строения открыли неограниченные перспективы для установления закономерностей, связывающих физико-химические характеристики простых и сложных веществ с положением элементов в периодической системе и внутренним строением атомов и молекул, однако для конкретного установления этих закономерностей необходимо было накопить экспериментальные данные.

Новый этап в развитии физической химии связан, с одной стороны, с переходом от исследования макроскопических свойств вещества и макроскопических процессов ко все более детальному и полному исследованию физико-химических свойств микрочастиц, механизмов и законов элементарных реакций. С другой стороны, широко используются статистические методы для установления связи между элементарными актами и макроскопическими характеристиками химических процессов. Огромное разнообразие новых экспериментальных методов позволило исследовать детали внутреннего строения веществ и определить физико-химические особенности строения и количественные значения многих физических величин. Такие сравнительно новые методы, как рассеяние рентгеновских лучей, электронов и нейтронов, спектроскопия во всех областях оптического спектра и радиоспектроскопия,

измерение электрической поляризуемости и дипольных моментов, магнитных моментов, масс-спектроскопия, метод радиоактивных и нерадиоактивных изотопов (метод меченых атомов) и другие, прочно вошли в современную физическую химию. При этом выяснилось, что без детального исследования свойств и законов поведения микро-частиц, без исследования элементарных актов в химических процессах невозможно решить такие фундаментальные проблемы физической химии, как катализ, управление химическими реакциями, связь свойств и строения веществ, синтез веществ с заданными свойствами и ряд других. Этот период в развитии физической химии характеризуется новыми крупными успехами в различных разделах. В химической термодинамике достигнуты фундаментальные успехи в разработке квантово-статистических методов расчета термодинамических функций веществ и химических равновесий в газовой фазе из молекулярных постоянных (О. Закур, Т. Тетроде, В.М. Джиок, Л.С. Кассиель). Разработаны новые методы и приемы расчетов (активность, фугитивность), позволившие перейти от рассмотрения идеальных газов и растворов к реальным газам и концентрированным растворам (Г.Н. Льюис). Разрабатываются статистическая теория фазовых переходов и термодинамика необратимых процессов. Развиваются исследования при сверхвысоких давлениях. Термодинамические данные для большого числа веществ широко используют для расчетов в теоретических исследованиях и при решении разнообразных технических проблем. В области физико-химического анализа получила развитие топология фазовых диаграмм (Н.С. Курнаков, Н.И. Степанов).

В изучении строения молекул крупнейшие успехи достигнуты с созданием квантовой механики, на основе которой выросла стройная теория молекулярных спектров, позволившая привести в систему, объяснить и предсказать огромное число экспериментальных фактов и закономерностей. Молекулярная спектроскопия стала основой статистической термодинамики химических равновесий и одним из главных методов изучения механизмов химических реакций. С помощью квантовой механики удалось подойти к объяснению важных представлений химии о насыщенности и направленности валентных взаимодействий, рассчитать теоретически важнейшие физико-химические постоянные ряда молекул. Серьезные успехи достигнуты на основе квантовой механики и в развитии теории электрических, магнитных, оптических и других свойств молекул. Разрабатывается термодинамическая и статистическая теория жидкостей и растворов.

В химической кинетике развита статистическая теория химических реакций, разработаны представления об активированном комплексе и теория цепных реакций, исследованы механизм и отдельные элементарные акты ряда цепных реакций, развита теория цепного и теплового взрыва (Б. Люис, Г. Эльбе, Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий).

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие многих разделов физической химии и зарождение новых направлений, связанных с детальным изучением молекул ионов и радикалов при различных физико-химических процессах. Физическая химия приобретает значение теоретической базы для исследований в самых разнообразных областях науки и техники. Исследования в области неорганической, аналитической, фармацевтической и органической химии, в некоторых разделах физики, химической технологии, фармации, металлургии и многих других областях сегодня имеют своим теоретическим обоснованием физическую химию.

Коллоидная химия как наука имеет небольшую историю, но свойства коллоидных систем и коллоидно-химические процессы человек использовал с давних времен. Например, получение красок, керамики, глазури, прядение льна, хлопка, шерсти, выделывание кож неразрывно связаны с коллоидными системами.

Началом коллоидной химии можно считать работы М. В. Ломоносова (1751), в которых он описал свертывание (коагуляцию) растворов. В 1797 г. академик А. Мусин-Пушкин впервые получил и описал золь металлической ртути. В 1809 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейс, изучая действие электрического тока на частицы, взвешенные в воде, открыл явление, названное теперь электрофорезом. В середине позапрошлого столетия при изучении явления растворимости Грэм обратил внимание на то, что некоторые вещества, нерастворимые в воде, могут все же в известных условиях образовывать вполне однородные по внешнему виду растворы. Такие растворы по многим свойствам обнаружили существенные отличия от обычных растворов. Так, в частности, растворенные вещества в этих растворах не проходят сквозь пленки из некоторых естественных материалов, через которые легко проходят растворитель и растворенное вещество в обычных растворах. В результате проведенных исследований этих явлений первоначально был сделан вывод, что вещества, которые проходят через подобные перегородки, обладают способностью кристаллизоваться из данного раствора, тогда как вещества, задерживающиеся ими, не способны кристаллизоваться. Первые вещества по предложению Грэма были названы кристаллоидами, а последние — коллоидами, по названию

кся (по-гречески — колла), как одного из представителей веществ этой группы. Первые образуют истинные растворы, последние же — коллоидные растворы.

Известный ботаник И.Г. Борщов еще в 1869 г. высказал предположение, что частицы некоторых коллоидов могут обладать и кристаллической структурой. Ф.Н. Шведов доказал (1889) наличие пространственной решетки в разбавленных водных растворах желатина. В дальнейшем (в работах Веймарна и др.) была показана условность разделения веществ на коллоиды и кристаллоиды, так как большей частью одно и то же вещество может существовать и в виде коллоида и в виде кристаллоида, в зависимости от условий его получения или измельчения. Так, поваренная соль — типичный кристаллоид в обычных условиях — образует в бензоле коллоидный раствор, а мыло, образующее коллоидный раствор в воде, проявляет в спирте свойства кристаллоида. Вот почему, говоря о коллоидах, мы подразумеваем теперь не определенный класс веществ, а особое состояние вещества, с которым связан ряд характерных его свойств.

Следующим этапом в развитии коллоидной химии стал период изучения размера частиц коллоидных систем (В. Оствальд в Германии и Н.П. Веймарн в России). За ним последовало интенсивное изучение свойств. В этот период развивается учение об абсорбции (М.С. Цвет, 1903; Б.А. Шишковский, 1908; И. Ленгмюр, 1917; Г. Фрейндлих, 1926; Н.А. Шилов, 1930), закладываются основы теории двойного электрического слоя (Г. Гуи, Д. Чепмен, О. Штерн, 1910–1924) и теория коагуляции (М.С. Смолуховский, 1918).

Огромная заслуга в формировании представлений современной коллоидной химии принадлежит Н.П. Пескову. Он теоретически обосновал качественные изменения свойств дисперсных систем с изменением их дисперсности. Большой вклад в развитие коллоидной химии внесли П.А. Ребиндер, В.А. Каргин, Б.В. Дерягин, А.И. Русанов и другие отечественные ученые.

Коллоидная химия всегда имела и имеет сегодня большое значение для фармации. Она создает предпосылки для приготовления новых высокоэффективных лекарственных препаратов — зелей, мазей, суппозиторий, новых высокомолекулярных соединений, применяющихся в качестве кровезаменителей, стабилизаторов эмульсий, основы для мазей, оболочки для таблеток, помогает выводить из крови больных те лекарства, которые выполнили свою функцию и дальнейшее пребывание которых в организме нежелательно.

§ 3. 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 изучает прежде всего квантовая химия, экспериментальной базой которой сегодня наиболее эффективно выступает спектроскопия. Подавляющее большинство лекарственных веществ — это 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, помогающих предсказывать результаты процессов, и поэтому трудно переоценить значение термодинамики для фармации, связанной с химическим синтезом и биологическими реакциями. Поскольку термодинамика играет важную роль, первая часть книги посвящена 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 большое значение имеет электролитическая диссоциация, pH, буферное действие, активность электролитов. Учение о растворах составляет основу 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 большое 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 образует прежде всего основу 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. Адсорбцию используют 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 динамическим. 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, разделения сложных лекарственных смесей, определения знака заряда коллоидных частиц.

Методы получения и очистки коллоидных растворов применяют 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 весьма широко применяют в различных отраслях производства, научных исследованиях, 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.



Раздел 1

ТЕРМОДИНАМИКА

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика представляет собой раздел физики, изучающий наиболее общие свойства макроскопических систем¹, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и процессы перехода между ними состояниями.

Раздел физической химии, применяющий законы термодинамики для описания физико-химических систем, называется *химической термодинамикой*.

Химическая термодинамика наиболее мощное средство физической химии; она устанавливает точные связи между измеряемыми в опыте величинами, позволяет, не прибегая к опыту, путем инженерных расчетов, предсказывать возможность и направление того или иного химического процесса.

Прежде чем детально рассматривать законы термодинамики, коротко остановимся на основных понятиях, используемых в термодинамике.

§ 1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

Состояние системы описывается термодинамическими величинами, имеющими в каждом конкретном состоянии конкретные значения.

Различают *интенсивные* и *экстенсивные* термодинамические величины. Интенсивные величины не зависят от размеров системы. Это, например, температура и давление. Экстенсивные термодинамические величины пропорциональны размеру системы. К ним, например, относятся масса и объем.

Чтобы определить эти величины более точно, вообразим, что мы разделили находящуюся в равновесии однородную макроскопическую систему (рис. 1.1) на две части (например, с помощью перегородки). Предположим, что некоторая термодинамическая величина u , характеризующая

¹ То есть систем, которые велики по сравнению с атомными размерами и образованы огромным числом молекул.

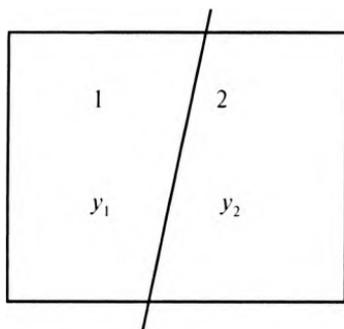


Рис. 1.1. Разделение однородной системы на две подсистемы 1 и 2

всю систему, принимает для подсистем 1 и 2 значения y_1 и y_2 . Тогда термодинамическая величина называется интенсивной, если $y = y_1 = y_2$, и экстенсивной, если $y = y_1 + y_2$.

Например, давление в системе является интенсивной термодинамической величиной, так как обе части разделенной системы имеют то же давление, что и до разделения. При этом объем системы, так же как и масса, является экстенсивной величиной, значение этих величин складывается из значений отдельных частей.

Термодинамические величины включают термодинамические параметры и термодинамические функции.

Термодинамические параметры определяют состояние системы, и их можно непосредственно измерить в эксперименте (например, температуру, давление, объем, массу).

Термодинамические функции являются функциями термодинамических параметров. Они отражают состояние системы или процесса, протекающего в системе. Первые носят название функций состояния, а вторые — функций процесса. *Функции состояния* зависят только от состояния системы и не зависят от того, каким образом система оказалась в данном состоянии. Функция состояния — это своего рода «тень» от системы, которая изменяется или сохраняется вместе с системой. «Теней» у системы может быть много. Как тело одновременно отбрасывает несколько теней (на пол, стены, потолок и т.д.), так одновременно несколько функций состояния характеризуют каждую систему. Для описания системы в каждом конкретном состоянии пользуются той функцией, которая проще отражает выбранные для анализа состояния или процесс.

§ 1.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. ЭНТРОПИЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Если хотя бы одна термодинамическая величина во времени изменяется, то в системе протекает *процесс*. Процессы в термодинамике разделяют на:

- ▶ *обратимые и необратимые;*
- ▶ *равновесные и неравновесные;*
- ▶ *самопроизвольные и несамопроизвольные.*

Термодинамическая обратимость отличается от химической обратимости. Химическая обратимость указывает направление процесса, а термодинамическая — на то, как протекает процесс. Оценить, «как протекает процесс», помогает функция состояния, называемая энтропией. Она обозначается символом S , является мерой неупорядоченности и **в изолированной системе не может убывать**, то есть

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.1)$$

Уравнение (1.1) выражает *второй закон* термодинамики (закон возрастания энтропии) и позволяет корректно разделить процессы на обратимые и необратимые. Если в результате процесса энтропия возрастает ($\Delta S > 0$), *процесс называется необратимым*, а если энтропия остается постоянной ($\Delta S = 0$), *процесс является обратимым*. При обратимом процессе от системы можно получить *максимальное количество энергии* и его направление можно изменить, изменив на бесконечно малую какой-либо параметр, определяющий состояние системы. Обратимым процессом, в частности, является равновесный процесс. *Равновесным процессом* называется процесс, протекающий через бесконечное множество равновесных состояний, то есть состояний, в которых система может находиться бесконечно долго. Если процесс включает хотя бы одно неравновесное состояние, процесс называется *неравновесным*. Равновесный процесс является идеальным процессом и протекает бесконечно долго; на практике к нему можно только приблизиться.

В изолированной системе могут протекать только процессы, не требующие внешних воздействий. Такие процессы называют *самопроизвольными*¹. Самопроизвольные процессы рассматривают в термодинамике как ряд непрерывных переходов из состояний менее вероятных в состояния более вероятные; они протекают до тех пор, пока не будет достигнуто наиболее вероятное для данных условий состояние. Вероятность состояния оценивается *термодинамической вероятностью* Ω , представляющей собой число микросостояний, способных реализовать данное состояние.

Чтобы пояснить смысл термодинамической вероятности, рассмотрим, как могут распределиться молекулы двух газов 1 и 2 между двумя половинами сосуда. Для такой системы возможны четыре *способа*

¹ Процессы, протекающие под влиянием внешних воздействий, называют *несамопроизвольными*.

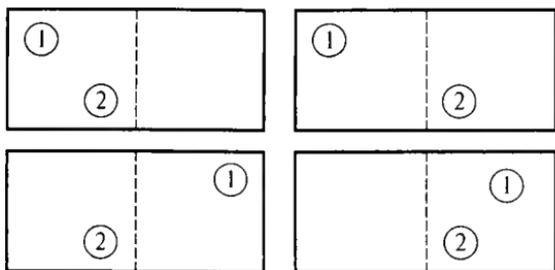


Рис. 1.2. Четыре различных способа, которыми две молекулы могут быть распределены между двумя половинами сосуда

распределения молекул, они показаны на рис. 1.2, и три *состояния*. Первое состояние — обе молекулы слева; второе — обе молекулы справа; третье — в каждой из частей по одной молекуле. Для первого и второго состояния возможен только один способ реализации, а для третьего возможны два. Первый способ: когда молекула 1 слева, а 2 — справа; второй способ: когда молекула 1 справа, а 2 — слева. Вероятность первых двух состояний равна $1/4$, а третьего — $2/4$, поэтому система будет, скорее всего, стремиться в третье состояние.

В термодинамике каждый способ реализации состояния получил название микросостояния, а число микросостояний, с помощью которых можно реализовать данное состояние, называют *термодинамической вероятностью* $\Delta\Gamma$.

Самопроизвольный процесс ведет к состоянию с наибольшей термодинамической вероятностью.

Логарифм от термодинамической вероятности получил название энтропии S :

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma. \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что самопроизвольные процессы в изолированной системе протекают до тех пор, пока не будет достигнуто максимальное для данных условий значение энтропии.

Постоянная Больцмана k_B введена в (1.2) для того, чтобы энтропию можно было измерять в энергетических единицах, например в Дж/моль.

Кроме направления самопроизвольного процесса, определение энтропии (1.2), сформулированное Больцманом, свидетельствует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить идеальный и дефектный кристалл

при абсолютном нуле. Состояние идеального кристалла может быть реализовано только одним способом, и его $\Delta G = 1$, а $S = 0$. Состояние дефектного кристалла можно реализовать уже многими способами. Например, кристалл с одной вакансией реализуется столькими способами, сколько атомов в кристалле. Очевидно, что кристалл с двумя вакансиями может быть реализован еще большим числом способов, его термодинамическая вероятность и энтропия еще больше.

Для определения возможности процесса вычисляют изменение энтропии ΔS , привносимое процессом. Энтропия является функцией состояния, а изменение функции состояния численно равно разности между значениями функции состояния в конечном и исходном состояниях. Именно поэтому

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{исх}}, \quad (1.3)$$

где $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{исх}}$ — значения энтропии в конечном и исходном состояниях соответственно.

Значения энтропии $S_{\text{кон}}$ и $S_{\text{исх}}$ рассчитывают, используя свойство аддитивности энтропии: энтропия системы равна сумме значений энтропии составляющих. Энтропию составляющих находят в таблицах термодинамических величин, которые составлены для стандартных состояний. Стандартное состояние обозначают надстрочным индексом «⁰». Например, S^0 означает энтропию системы, находящейся в стандартном состоянии.

За стандартное состояние для газа приняли газ, обладающий свойствами идеального газа при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ 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 также помечают надстрочным символом «⁰», например ΔS^0 .

Температуру стандартного состояния указывают особо, подстрочным символом, например, ΔS_{298}^0 означает стандартное изменение энтропии при базисной температуре $T = 298$ К.

§ 1.3. ПЕРВЫЙ, ВТОРОЙ И ОБОБЩЕННЫЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

В предыдущем разделе мы установили, что самопроизвольные процессы ведут к увеличению энтропии (беспорядка). Однако жизненный опыт демонстрирует обратные примеры. Например, вода при нуле градусов Цельсия самопроизвольно превращается в лед, в котором упорядоченности структуры очевидно больше, чем в воде. Для того чтобы разрешить кажущееся противоречие, нужно обратить внимание на то, что система вода—лед может обмениваться энергией с окружающей средой, а сформулированный ранее вывод относится к системам, в которых такой обмен не предусмотрен. Если же в системе возможен обмен энергией с окружающей средой, такие системы называются закрытыми¹, то есть микросостояния, по которым осуществляется переход к равновесию энергетически неэквивалентны. Следовательно, для вычисления вероятности нахождения системы в том или ином микросостоянии нельзя использовать чисто статистические методы, применяемые для вычисления энтропии в изолированной системе. В связи с этим для закрытых систем второй закон термодинамики принимает вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.4)$$

где dS — элементарное изменение энтропии системы; δQ — количества теплоты, сообщенное системе; T — абсолютная температура.

Элементарное изменение энтропии системы dS не может быть меньше приведенного количества теплоты ($\delta Q/T$), сообщенного системе.

Теплота δQ является формой передачи энергии. Принято считать ее положительной, если она увеличивает энергию системы, и отрицательной — если уменьшает. При превращении воды в лед теплота выделяется, следовательно, она отрицательна, а это согласно (1.4) означает возможность уменьшения энтропии при самопроизвольном процессе.

¹ Закрытой системой называется система, окруженная замкнутой оболочкой, через которую невозможно обмениваться с окружающей средой только веществом.

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) гласит: **энергия не возникает из ниоткуда и не исчезает в никуда.**

Для закрытой системы его можно представить формулировкой: **тепло, сообщаемое системе δQ , расходуется на увеличение внутренней энергии dU и работу δW , совершаемую системой.**

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (1.5)$$

Если особо не оговаривается, то под работой в термодинамике понимают механическую работу, то есть работу расширения или сжатия:

$$\delta W = pdV. \quad (1.6)$$

С учетом этого при подстановке (1.4) в (1.5) получаем аналитическое выражение объединенного закона термодинамики:

$$dU + pdV - TdS \leq 0, \quad (1.7)$$

позволяющего предсказывать возможность протекания самопроизвольного процесса в закрытой системе.

Обычно в лабораториях химические реакции проводят в открытых сосудах, то есть при постоянном атмосферном давлении и комнатной температуре. В этих условиях неравенство (1.7) можно представить в виде дифференциала функции G :

$$G = U + pV - TS, \quad (1.8)$$

то есть

$$d(G)_{T,p} = (dU + pdV) - TdS < 0. \quad (1.9)$$

Функция G получила название *энергии Гиббса* (изобарно-изотермический, или просто изобарный потенциал)¹.

Энергия Гиббса является критерием возможности, направления и предела протекания процесса *в изобарно-изотермических условиях*. Неравенство (1.9) позволяет утверждать, что в самопроизвольном процессе при постоянной температуре и постоянном давлении энергия Гиббса уменьшается. Процесс идет до тех пор, пока не будет достигнуто минимальное для этих условий значение энергии Гиббса.

¹ Энергию Гиббса часто называют просто потенциалом, имея в виду узкий смысл данного термина.

Неравенство (1.9) свидетельствует, что самопроизвольному процессу способствует не только увеличение энтропии, но и уменьшение энергии системы. Принято говорить, что энергия Гиббса содержит две составляющие: энергетическую и энтропийную, которые в зависимости от условий управляют направлением процесса. В подавляющем большинстве химических реакций с неорганическими веществами превалирует энергетическая составляющая: самопроизвольно идут реакции, в которых выделяется энергия; в реакциях с органическими веществами достаточно часто направление реакции определяется энтропийной составляющей и самопроизвольные реакции идут с поглощением энергии.

Соотношение между составляющими энергии Гиббса может изменяться с изменением температуры, а это означает, что, изменяя температуру, в принципе мы можем изменять направление химической реакции. При одной температуре реакция может идти справа налево, а при другой та же реакция может пойти слева направо. Однако **важно еще раз отметить, что судить о направлении процесса по убыли энергии Гиббса возможно только тогда, когда в системе сохраняются постоянными температура и давление.**

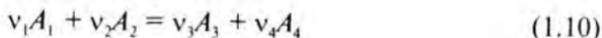
§ 1.4. ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ

Самопроизвольный процесс всегда идет в сторону уменьшения энергии Гиббса G . Минимуму энергии Гиббса соответствует состояние равновесия. Изменение ΔG является количественной мерой, определяющей возможность перехода системы из одного состояния в другое. Если ΔG двух состояний равно нулю, то такие состояния могут сосуществовать без изменений и, следовательно, находиться в равновесии.

Чтобы получить изменения изобарного потенциала ΔG , происходящего в химической реакции, пользуются таблицами изобарных потенциалов образования $\Delta G_{f,i}^0$.

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

В этом случае стандартное изменение изобарного потенциала любой химической реакции вида



можно представить как разность сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты ν_i :

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}}. \quad (1.11)$$

§ 1.5. ЭНТАЛЬПИЯ. ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОН ГЕССА. ТЕРМОХИМИЯ

Энергетическую составляющую энергии Гиббса — энергию, выделяемую или поглощаемую в ходе реакции, протекающей при постоянном давлении, удобно оценивать с помощью функции состояния, называемой *энтальпией* (другое название — тепловая функция) H :

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

где U — внутренняя энергия; p — давление; V — объем.

Для процессов, протекающих при постоянном давлении, изменение энтальпии ΔH численно равно тепловому эффекту процесса.

Тепловым эффектом реакции называется наибольшее количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимо протекающей реакции.

Тепловой эффект принимают положительным, если тепло в ходе процесса поглощается, и отрицательным — если тепло выделяется.

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*.

Изучением тепловых эффектов занимается термохимия, теоретической базой которой являются нулевой и первый законы термодинамики.

Нулевой закон: если два тела находятся в тепловом равновесии, то их температуры равны.

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии): энергия не возникает из ничего и не исчезает в никуда, она лишь превращается из одной формы в другую.

Одной из форм закона сохранения, записанной для теплоты, является закон Гесса: **тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от промежуточных химических превращений в системе.**

На практике пользуются следствиями из закона Гесса.

Первое следствие гласит:

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 (ν_i):

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f298(\text{прод})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f298(\text{исх})}^0, \quad (1.13)$$

где под *стандартной теплотой образования* (ΔH_{f298}^0) понимается стандартный тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Стандартные теплоты образования *простых веществ* в устойчивых агрегатных состояниях *приняты за нуль*. Например, $\Delta H_{f298}^0(\text{O}_2) = 0$. Величины ΔH_{f298}^0 приведены в справочниках и могут принимать положительные и отрицательные значения.

Второе следствие гласит:

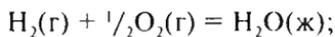
стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (ν_i):

$$\Delta H_{r298}^0 = \sum (\nu_i \cdot \Delta H_{c298}^0)_{(\text{исх})} - \sum (\nu_i \cdot \Delta H_{c298}^0)_{(\text{прод})}, \quad (1.14)$$

где под *стандартной теплотой сгорания вещества* ΔH_{c298}^0 понимают стандартный тепловой эффект реакции сгорания в атмосфере кислорода при давлении 1 атм 1 моля вещества до оксидов в высшей степени окисления, при этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$. Стандартные теплоты сгорания приведены в справочниках; они всегда отрицательны, так как при сгорании вещества выделяется теплота. Стандартные теплоты сгорания оксидов в высших степенях окисления в устойчивых состояниях *приняты за нуль*. Например, $\Delta H_{\text{с}298}^0(\text{CO}_2) = 0$.

Химические реакции в термохимии описывают термохимическими уравнениями — уравнениями реакции, дополненными 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:



$$\Delta H = -284,2 \text{ кДж/моль.}$$

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

Влияние температуры на тепловой эффект, как правило, несущественно. Если же возникает необходимость учесть его, пользуются законом Кирхгофа (гл. 2).

§ 1.6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭНЕРГИЮ ГИББСА. УРАВНЕНИЕ ГИББСА–ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Влияние температуры на энергию Гиббса выражают *уравнением Гиббса–Гельмгольца*:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.15)$$

где ΔG , ΔH , ΔS — изменения энергии Гиббса G , энтальпии H и энтропии S , связанные с данным процессом.

§ 1.7. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА–ДЮГЕМА

Для систем, содержащих более одного вещества, рассматривают энергию каждого компонента в отдельности. В связи с чем вводят понятие *химического потенциала* μ : химическим потенциалом i -го вещества μ_i

называется изменение энергии Гиббса при добавлении 1 моля этого вещества к бесконечно большому количеству вещества в системе.

Химический потенциал имеет то же самое значение и зависит от тех же параметров, что и G , но относится к одному молю вещества¹.

Химический потенциал и энергия Гиббса связаны между собой уравнением Гиббса–Дюгема:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (1.16)$$

Оно представляет особый интерес, поскольку демонстрирует, что изобарный потенциал является суммой вкладов компонентов n_i , составляющих систему.

§ 1.8. ТЕРМОДИНАМИКА 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*. Предметом термодинамики является изучение именно этого состояния.

Если температура и давление при протекании реакции не меняются, для описания равновесия используют изобарный потенциал. Изобарный потенциал реакционной смеси в любой момент протекания реакции описывается уравнением Гиббса–Дюгема (1.16), то есть

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots = \sum_i n_i\mu_i, \quad (1.17)$$

где μ_i , n_i — химический потенциал и число молей вещества i при определенной глубине протекания реакции соответственно. Глубину протекания реакции оценивают степенью протекания ξ , которая учитывает изменение числа молей исходных веществ и продуктов реакции.

¹ Более точное определение химического потенциала звучит так: химическим потенциалом i -го вещества μ_i называется изменение термодинамического потенциала при добавлении 1 моля этого вещества к бесконечно большому количеству вещества в системе.

Если система первоначально содержала n_{j0} молей вещества, то число молей вещества в любой другой момент времени (n_j) можно выразить через степень протекания реакции ξ соотношением:

$$n_j = n_{j0} + \xi \nu_j \quad (1.18)$$

Степень протекания реакции в начальный момент времени всегда равна нулю, а во всех других случаях она является числом положительным. Если в системе первоначально отсутствовали продукты реакции, то степень протекания есть просто число молей образовавшегося вещества, деленное на его стехиометрический коэффициент.

Если выразить изобарный потенциал системы через степень протекания, то получится:

$$G = n_{10}\mu_1 + n_{20}\mu_2 + \dots + (\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \dots)\xi = \sum_i n_{i0}\mu_i + \xi \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (1.19)$$

Всякая реакция протекает до тех пор, пока не будет достигнут минимум энергии Гиббса. Минимуму соответствует равновесие. Условие минимальности изобарного потенциала можно написать в виде равенства нулю производной от степени протекания реакции ΔG :

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (1.20)$$

Величина ΔG представляет собой изменение изобарного потенциала при вступлении в реакцию 1 моля вещества со стехиометрическим коэффициентом, равным единице (или ν_i молей вещества со стехиометрическим коэффициентом ν_i). При этом предполагается, что переобразование не сопровождается значительным изменением ни одной из концентраций¹.

Таким образом, **общее условие химического равновесия** имеет вид:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (1.21)$$

Общее условие применимо ко всем химическим реакциям независимо от того, включают ли они газы, жидкости, твердые вещества или растворы.

Состоянию химического равновесия соответствует, как правило, химическая смесь, содержащая как продукты реакции, так и исходные вещества. Другое дело, что если химические потенциалы продуктов

¹ Это возможно, если рассматривать бесконечно большое количество реакционной смеси.

реакции и исходных веществ сильно различаются, то обнаружить в равновесной смеси следы исходных веществ может оказаться весьма затруднительно. Следствием условия химического равновесия является закон действующих масс.

§ 1.9. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Текущее изменение изобарного потенциала ΔG_t в любой момент времени t находят из *уравнения изотермы*, которое для реакции (1.10) имеет вид:

$$\Delta G_t = RT \left[\ln \left(\frac{X_3^{v_3} \cdot X_4^{v_4}}{X_1^{v_1} \cdot X_2^{v_2}} \right) - \ln K_c \right], \quad (1.22)$$

где $X_i^{v_i}$ — текущее значение i -го вещества, выраженное в мольных долях;

$$K_c = \frac{X_3^{v_3} \cdot X_4^{v_4}}{X_1^{v_1} \cdot X_2^{v_2}}, \quad (1.23)$$

где X_i^v — равновесное значение i -го вещества; K_c — константа равновесия.

Уравнение (1.23) является математическим выражением закона *действующих масс*: **нельзя изменить равновесную концентрацию одного из участников реакции, не изменив концентрации других.**

В стандартном состоянии концентрации участников реакции равны единицам, и (1.22) принимает вид:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_c. \quad (1.24)$$

Константы равновесия реакций могут быть выражены через давления или 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.

Уравнения (1.22)—(1.24) позволяют определить направление и предел протекания химической реакции, вычислить изменение термодинамического потенциала на любой стадии реакции. Достаточно подставить в эти уравнения текущее значение концентрации (или давления). Самопроизвольное протекание прямой химической реак-

ции требует отрицательного изменения изобарного потенциала ΔG . Более отрицательному значению ΔG соответствует большая глубина протекания реакции. При расчетах следует различать давления (концентрации), фигурирующие в уравнениях (1.22)—(1.23). В выражения констант равновесия входят равновесные концентрации (давления), а в уравнения изотермы — текущие.

§ 1.10. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Влияние температуры на химическое равновесие описывает *уравнение изобары*, которое принято записывать в виде:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.25)$$

Уравнение изобары 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

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{RT} + C. \quad (1.26)$$

Согласно уравнению (1.23) график зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ имеет вид прямой линии с тангенсом угла наклона: $(-\Delta H/R)$. Постоянная интегрирования C определяется, если известна константа равновесия K_1 при какой-то температуре T_1 .

§ 1.11. ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (1.27)$$

где $p_i = px_i$ — парциальное давление, то есть давление, оказываемое i -м компонентом; p — общее давление смеси; x_i — мольная доля

компонента i ; μ_i^0 — стандартный химический потенциал, то есть химический потенциал при стандартных условиях.

Изобарный потенциал газовой смеси равен сумме вкладов различных компонентов [см. уравнение (1.16)]:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (1.28)$$

Воспользуемся этим уравнением для расчета термодинамических параметров смеси двух газов, каждый из которых до смешения находился при давлении в одну атмосферу.

Изобарный потенциал обоих газов до смешения равен:

$$G_{\text{нач}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0. \quad (1.29)$$

Изобарный потенциал после смешения (после открытия перегородки между газами) получится в результате подстановки (1.27) в (1.28):

$$G_{\text{кон}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (1.30)$$

Разность между (1.30) и (1.29) даст изобарный потенциал смешения $\Delta G_{\text{смеш}}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{смеш}} &= G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = \\ &= nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \end{aligned} \quad (1.31)$$

где $n = n_1 + n_2$.

Результат (1.31), 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.

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

В частности, для того, чтобы вычислить термодинамические параметры реальных растворов, можно воспользоваться теми же уравнениями, заменив в них лишь концентрации на *активности*. Активность

учитывает и концентрацию раствора, и взаимодействие между частицами; обозначается она символом a , является величиной безразмерной и связана с концентрацией c уравнением:

$$a = \gamma \cdot c, \quad (1.32)$$

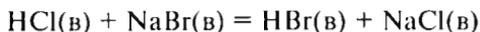
где γ — коэффициент активности. Коэффициент активности также является величиной безразмерной, но это не нарушает соотношения размерностей в (1.30), поскольку в последнем в качестве концентрации используется приведенная концентрация:

$$c = \frac{c_p}{c_0}, \quad (1.33)$$

где c_p — истинная молярная концентрация; c_0 — единичная концентрация с размерностью, равной c_p .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется химической термодинамикой?
2. Какой термодинамической величиной, экстенсивной или интенсивной, является температура?
3. В чем заключается отличие между термодинамическими параметрами и термодинамическими функциями?
4. Чем отличается физико-химическая обратимость от химической обратимости?
5. Как с точки зрения термодинамики рассматривается самопроизвольный процесс в изолированной системе?
6. Чем отличается изолированная система от закрытой?
7. Как определяют направление процесса в закрытой системе?
8. Какие составляющие содержит энергия Гиббса?
9. Какие условия должны выполняться для того, чтобы о направлении процесса можно было бы судить по энергии Гиббса?
10. Как должна изменяться энергия Гиббса, чтобы в изобарно-изотермических условиях протекал процесс?
11. Можно ли предсказать, будет ли протекать реакция, если известно, что при ее протекании должно выделяться тепло?
12. Сформулируйте закон возрастания энтропии.
13. Вычислите стандартный тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении и постоянной температуре 298 К:



Ответ: 0 Дж.

14. Возможно ли самопроизвольное протекание процессов с уменьшением энтропии?
15. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции с поглощением теплоты?
16. Вычислите стандартный потенциал реакции $\Delta G_{r,T}^0$, протекающей в газовой фазе при $T = 298 \text{ K}$:



Ответ: $\Delta G_{r,T}^0 = 52,61 \text{ кДж}$.

17. Нарисуйте зависимость химического ΔG потенциала идеального газа от давления.
18. Какую размерность имеет активность?
19. Сформулируйте закон действующих масс.

Глава 2

НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 2.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

В основе термодинамики лежат четыре начала (закона) термодинамики: нулевое, первое, второе и третье. Они характеризуют свойства макроскопических систем.

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 превращения 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.

§ 2.2. 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. Важны 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 множество частиц, то решение задачи становится проблематичным (например, в 1 моле вещества содержится $6 \cdot 10^{23}$ 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, используемые термодинамикой для макроскопического описания, 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. Именно 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 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, то есть 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.

§ 2.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, САМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ И НЕСАМОПРОИЗВОЛЬНЫЕ, РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ

Если каждое свойство системы имеет конкретное численное значение, то система находится в конкретном состоянии, а если система может находиться в этом состоянии бесконечно долго, то говорят, что система находится в *равновесном состоянии*.

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, то есть 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. 2.1). 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. 2.1), то процесс называется *равновесным*.

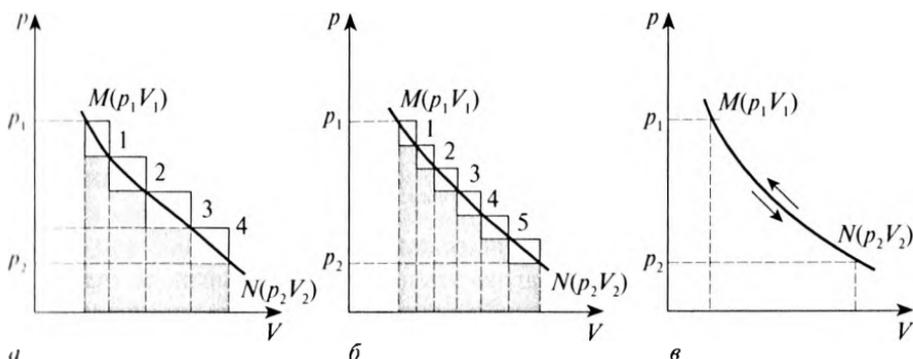


Рис. 2.1. Кривая процесса расширения (сжатия) газа при неравновесном (а, б) и равновесном (в) процессе

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. 2.1), 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-нибудь 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. Обратимый процесс можно провести без изменений в окружающей среде. Так, например, можно провести испарение жидкости, а затем конденсацию пара, превращая его в ту же жидкость.

Более подробно понятие обратимости рассмотрим на примере расширения газа в цилиндре с поршнем. Допустим, что поршень в вертикальном цилиндре нагружен четырьмя гирьками одинакового веса. Общий вес гирек равен $p_{\text{внешн}}$. Если давление газа в цилиндре $p_{\text{внутр}}$ равно $p_{\text{внешн}}$, то поршень не движется. Это равновесное состояние обозначено на рис. 2.1, a точкой M . После снятия одной из гирек $p_{\text{внешн}}$ уменьшится. На рис. 2.1 этот факт обозначен как переход из точки M в точку 1. Уменьшение внешнего давления вызовет увеличение объема. На рисунке этому процессу соответствует движение по линии $M-1$. 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, N . Изменение давления и объема от точки M до точки N изображает нижняя ломаная линия MN . Площадь под линией численно равна работе W_p , совершенной расширяющимся газом.

$$W_p = \sum_i p_{\text{внешн}} \Delta V_i, \quad (2.1)$$

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. 2.1 точкой 3. Сам процесс сжатия соответствует движению по линии 4–3.

Процесс сжатия газа из состояния N до состояния M изображает верхняя ломаная линия MN . Площадь между нею и осью абсцисс равна работе сжатия W_c . Как видно, $W_c > W_p$. На сжатие потребовалось затратить бо́льшую работу, чем было получено от системы при расширении газа. Такие процессы нельзя провести без изменений в окружающей среде. Чтобы вернуться в исходное состояние «от внешней среды», требуется дополнительная работа. Такие процессы получили название *необратимых процессов*. Направление необратимых процессов нельзя изменить в результате бесконечно малых внешних воздействий. Например, необратимое расширение газа по линии $M-1$ 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 изображает нижняя ломаная линия (рис. 2.1, 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. 2.1, в). Только в этом случае при расширении получается достаточное количество энергии, чтобы осуществить обратный процесс сжатия газа до исходного состояния. Такой процесс можно провести без изменений в окружающей среде. Он является обратимым.

Обратимые процессы дают наибольшую работу. Бо́льшую 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.

Самопроизвольные процессы могут протекать обратимо и необратимо. Если они протекают необратимо, самопроизвольно в обратном направлении они протекать не могут.

Если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то в итоге он непременно доходит до состояния равновесия. В равновесном состоянии система может находиться бесконечно долго. Чтобы выйти из этого состояния, системе нужно сообщить энергию, что для изолированной системы невозможно. Следовательно, в изолированной системе могут протекать только самопроизвольные процессы.

§ 2.4. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ

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

Энергия представляет собой количественную меру различных форм движения материи, в том числе способности производить работу.

Известны разные виды энергии. В термодинамике под понятием энергии подразумевается *внутренняя энергия* (U).

Внутренняя энергия складывается из кинетической и потенциальной энергии частиц, составляющих систему. Сюда входят их энергия поступательного движения, энергия вращения и колебания и, наконец, энергия их взаимодействия между собой. Во внутреннюю энергию входит энергия всех без исключения частиц, составляющих систему, в том числе энергия электронов, нуклонов, кварков, лептонов и т.д. 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, то есть 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). Именно поэтому в термодинамике рассматривают изменение внутренней энергии. Если изменение внутренней энергии имеет конечное значение, 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.

§ 2.5. ЭНТАЛЬПИЯ

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

Энтальпией называется функция состояния системы:

$$H = U + pV,$$

где p — давление; V — объем.

Из определения энтальпии следует, что эта функция является функцией состояния (сумма функций состояния), что она обладает свойством аддитивности и что она измеряется в тех же единицах, что и энергия. В СИ — это Дж. Однако чаще пользуются энтальпией, приведенной к 1 молю вещества, — молярной энтальпией. В этом случае ее измеряют в единицах — 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, то есть при постоянном атмосферном давлении.

§ 2.6. 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 переведения 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.**

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 — положительный знак.

Теплота и работа не являются функциями состояния. Они — функции процесса. Их величина зависит от пути, по которому совершается процесс. 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 получим δQ и δW соответственно.

§ 2.7. НУЛЕВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕПЛОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Нулевое начало термодинамики (нулевой закон) неразрывно связано с понятием температуры, определение которой невозможно без рассмотрения понятия теплового равновесия.

Из опыта известно, что если привести в тепловой контакт две закрытые системы (например, помешая 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 одинакова¹.

¹ В более привычном виде нулевой закон термодинамики имеет вид: если система A находится в тепловом равновесии с системой B , а та, в свою очередь, находится в равновесии с системой C , то системы A и C также находятся в тепловом равновесии.

Единица измерения термодинамической температуры — кельвин (К); в СИ кельвин устанавливают 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 отсутствие воздуха.

§ 2.8. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики (первое начало), по словам И. Пригожина, вводит понятие энергии и утверждает, что изменение энергии системы равно количеству энергии, полученной от внешнего мира в течение рассматриваемого промежутка времени.

Первый закон является обобщением многолетнего опыта человечества; его 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, утверждающим, что внутренняя энергия закрытой системы U расходуется на тепло Q , выделяемое системой, и на работу W , совершаемую системой. Использование здесь символов d для обозначения элементарного изменения внутренней энергии и δ для обозначения элементарной теплоты и работы неслучайно. Этим подчеркивают, что внутренняя энергия является функцией состояния, ее значение не зависит от пути, по которому система пришла в это состояние, а теплота и работа являются функциями процесса и их значение зависит от пути. Следует

отметить, что первый закон термодинамики позволяет определить изменение внутренней энергии, но не абсолютную ее величину.

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (2.2)$$

После интегрирования (2.2) получают закон сохранения для конечного изменения внутренней энергии ΔU :

$$\Delta U = Q + W. \quad (2.3)$$

Обратим внимание, что в (2.2) и (2.3) фигурируют не изменения теплоты и работы, а теплота и работа; в (2.2) это элементарная теплота и работа, а в (2.3) — суммарная теплота и работа.

§ 2.9. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА 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 (то есть при постоянном давлении — атмосферном давлении), интересуются работой при постоянном давлении.

Процессы, протекающие при постоянном давлении, называют изобарными.

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:

$$\delta W = F dl. \quad (2.4)$$

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

$$F = p s. \quad (2.5)$$

С учетом (2.5) формула (2.4) принимает вид

$$\delta W = p s dl. \quad (2.6)$$

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

$$dV = s dl. \quad (2.7)$$

Поэтому элементарная работа расширения ΔW равна:

$$\delta W = -p dV. \quad (2.8)$$

Знак минус в (2.8) 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:

$$W = -p\Delta V. \quad (2.9)$$

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

Изохорными называют процессы, протекающие при неизменном объеме.

Для изохорных процессов, как следует из (2.8) и (2.9), работа расширения (как и работа сжатия) равна нулю.

Закон сохранения (2.2) можно переписать в виде уравнения:

$$\delta Q = dU - \delta W, \quad (2.10)$$

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

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (2.11)$$

Из (2.11) 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 (2.11), кроме всего прочего, демонстрирует оправданность введения в термодинамику такой функции состояния, как энтальпия. Энтальпией называется функция, определяемая уравнением (см. § 2.5):

$$H = U + pV. \quad (2.12)$$

Если продифференцировать это уравнение в предположении $p = \text{const}$

$$dH = dU + pdV + Vdp = dU + pdV \quad (2.13)$$

и сравнить результат с уравнением (2.8), то окажется, что

$$\delta Q = dH. \quad (2.14)$$

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

$$\Delta Q = \Delta H. \quad (2.15)$$

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

$$\delta Q = dU; \quad (2.16)$$

$$\Delta Q = \Delta U. \quad (2.17)$$

§ 2.10. 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. (2.14)], а изохорный — изменению внутренней энергии [см. (2.16)]. Разность между этими тепловыми эффектами составляет работа расширения:

$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V. \quad (2.18)$$

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, образуется 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 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ 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 помечают надстрочным символом «⁰», например: ΔH^0 .

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

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. 2.2).

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.



Рис. 2.2. Закон Гесса для реакции, которая может протекать двумя путями

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

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3. \quad (2.19)$$

Обозначения, принятые на схеме, соответствуют реакции, протекающей при постоянном давлении. Напомним, что 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 (2.19) записать:

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 + \Delta U_3. \quad (2.20)$$

Вычислим разность между тепловыми эффектами (2.19) и (2.20) для идеального газа. Разница между изобарным и изохорным тепловыми эффектами равна работе расширения. Для ее вычисления воспользуемся уравнением состояния идеального газа — уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$pV = nRT. \quad (2.21)$$

Согласно уравнению работа расширения равна

$$p\Delta V = \Delta nRT, \quad (2.22)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных участников реакции. Подстановка (2.22) в (2.18) дает выражение для искомой разницы:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT. \quad (2.23)$$

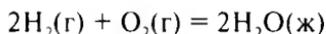
Если $\Delta n = 0$, то различия между тепловыми эффектами не будет. Если в реакции участвуют твердые и жидкие вещества, то при вычислении Δn их во внимание не принимают.

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

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

Пример 2.1.

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.

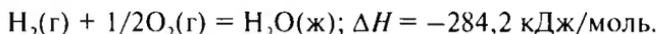
Отсюда согласно (2.23)

$$\Delta\nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} = 0 - (2 + 1) = -3.$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -284,2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= -291,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -291,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

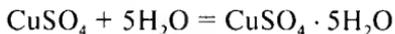
§ 2.11. ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА ГЕССА К РАСЧЕТУ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

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 рассчитать тепловые эффекты реакций, экспериментальное определение которых связано со значительными трудностями. Приведем пример расчета теплоты гидратообразования сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ по уравнению реакции:



Теплотой гидратообразования называют теплоту, выделяемую при присоединении к 1 молю 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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (см. рис. 2.3).

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:

$$\Delta H_{m1} = \Delta H_{m2} + \Delta H_{m3}, \quad (2.24)$$

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 (рис. 2.3).

Интегральной теплотой растворения называют изменение энтальпии при растворении 1 моля 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 ($\Delta H_{m1} < 0$). 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 (2.24) будет иметь отрицательный знак (экзотермический процесс).

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

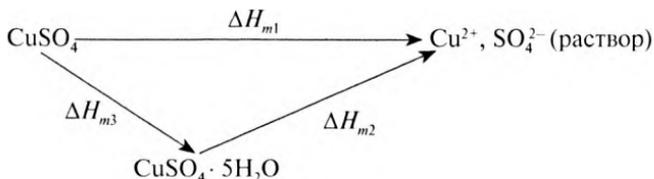
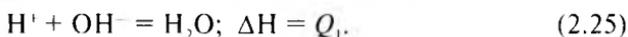
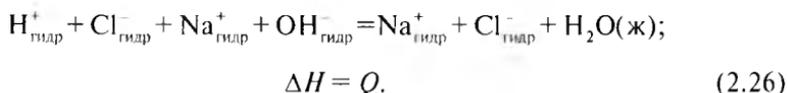


Рис. 2.3. Схематическое изображение реакции образования гидратированных ионов Cu^{2+} , SO_4^{2-}

Теплотой нейтрализации называют тепловой эффект образования 1 моля жидкой воды Q_1 из ионов водорода и гидроксидов:



Согласно определению теплота нейтрализации всех сильных кислот и оснований должна быть одной и той же. Экспериментально же это происходит только при использовании сильно разбавленных реагентов. (При температуре 298 К для 1 моля — эквивалента кислоты или основания $Q_1 = -55.9$ 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 $\text{Na}_{\text{гидр}}^+$ и $\text{Cl}_{\text{гидр}}^-$ в результате реакции остаются в неизменном виде, а жидкая вода образуется из гидратированных ионов $\text{H}_{\text{гидр}}^+$ и $\text{OH}_{\text{гидр}}^-$. Теплота нейтрализации Q соответствует реакции образования жидкой воды не из ионов H^+ и OH^- , а реакции образования жидкой воды из гидратированных ионов водорода и гидроксидов. Поэтому тепловые эффекты реакций (2.25) и (2.26) отличаются на теплоту растворения $Q_{\text{раств}}$ и разбавления реагентов $Q_{\text{разб}}$:

$$Q = Q_1 + (Q_{\text{раств}} + Q_{\text{разб}}). \quad (2.27)$$

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.

§ 2.12. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ И СГОРАНИЯ

Тепловые эффекты различных реакций принято сопоставлять по *тепловому эффекту в стандартном состоянии* (стандартному тепловому эффекту) — когда реагирующие вещества, находящиеся в стандартном состоянии, превращаются в продукты реакции также в стандартном состоянии (см. § 2.10). В качестве базисной температуры обычно используют 298 К.

Тепловым эффектом в стандартном состоянии ($\Delta H_{r,298}^0$) называют тепловой эффект реакции превращения исходных веществ, находящихся в стандартном состоянии, в продукты реакции также в стандартном состоянии.

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

Теплотой (энтальпией) образования ($\Delta H_{f,298}^0$) называют тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

При обозначении теплоты образования $\Delta H_{f,298}^0$ указывают 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 приняты за ноль. Теплоты образования относят к 1 молю вещества, указывая его агрегатное состояние (табл. 2.1).

Теплотой (энтальпией) сгорания ($\Delta H_{c,298}^0$) называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества в атмосфере кислорода при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) до окислов в высшей степени окисления. При этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$ и т.д. Теплоты сгорания окислов в высшей степени окисления приняты за ноль. Теплоты сгорания обозначают символом $\Delta H_{c,298}^0$. Нижний индекс «_c» обозначает начальную букву английского слова combustion.

Таблица 2.1. Значения теплоемкости, стандартных теплот образования и сгорания веществ в газообразном состоянии при $T = 298 \text{ K}$

| Молекулярная формула | $\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль | $\Delta H_{c,298}^0$, кДж/моль | c , Дж/моль·К | Молекулярная формула | $\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль | $\Delta H_{c,298}^0$, кДж/моль | c , 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 | — | C ₁₂ | 0 | — | 36,70 |
| CO | -110,50 | 283,00 | — | CHC ₁₃ | 100,40 | — | 81,40 |
| H ₂ | 0 | 241,84 | — | HCl | 92,30 | — | 26,50 |

Значения теплот образования $\Delta H_{f,298}^0$ и сгорания $\Delta H_{c,298}^0$ приводят в справочниках в виде таблиц (см. табл. 2.1).

Расчеты тепловых эффектов реакций с использованием $\Delta H_{f,298}^0$ и $\Delta H_{c,298}^0$ осуществляют на основе двух следствий из закона Гесса.

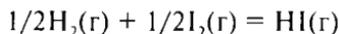
Первое следствие из закона Гесса: стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0(\text{прод}) - \sum \nu_i \Delta H_{f,298}^0(\text{исх}), \quad (2.28)$$

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

Пример 2.2.

Определите тепловой эффект реакции $\Delta H_{r,298}^0$:



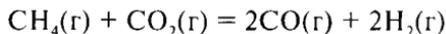
Решение.

Тепловой эффект данной реакции согласно (2.28) является теплотой образования HI(г), так как $\Delta H_{f,298}^0$ H₂ и I₂ равны нулю, то есть

$$\Delta H_{r,298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{HI}) - 1/2\Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) - 1/2\Delta H_{f,298}^0(\text{I}_2) = 26,04 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2.3.

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.

$$\Delta H_{f,298(\text{CH}_4)}^0 = -74,85 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,298(\text{CO}_2)}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 = -110,50 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,298(\text{H}_2)}^0 = 0;$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^0 &= 2\Delta H_{f,298(\text{CO})}^0 + 2\Delta H_{f,298(\text{H}_2)}^0 - \Delta H_{f,298(\text{CH}_4)}^0 - \Delta H_{f,298(\text{CO}_2)}^0 = \\ &= -2 \cdot 110,5 - (-74,85 - 393,51) = +247,39 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

(реакция эндотермическая)

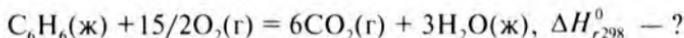
Второе следствие из закона Гесса: стандартный тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta H_{r,298}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{c,298(\text{исх})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{c,298(\text{прод})}^0. \quad (2.29)$$

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

Пример 2.4.

Чему равна теплота сгорания жидкого бензола по реакции:



Решение.

Тепловой эффект данной реакции $\Delta H_{r,298}^0$ согласно (2.29) является теплотой сгорания C_6H_6 , так как теплоты сгорания CO_2 и H_2O равны нулю:

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^0 &= \Delta H_{c,298(\text{C}_6\text{H}_6)}^0 - 6\Delta H_{c,298(\text{CO}_2)}^0 - 3\Delta H_{c,298(\text{H}_2\text{O})}^0 = \\ &= \Delta H_{c,298(\text{C}_6\text{H}_6)}^0 = -3298,4 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 2.5.

Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



по стандартным теплотам сгорания.

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

$$\Delta H_{c,298(\text{CH}_4)}^0 = -802,32 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{c,298(\text{CO}_2)}^0 = 0;$$

$$\Delta H_{c298(\text{CO})}^0 = -283,0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{c298(\text{H}_2)}^0 = -241,84 \text{ кДж/моль};$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{r298}^0 &= \Delta H_{c298(\text{CH}_4)}^0 + \Delta H_{c298(\text{CO}_2)}^0 - 2\Delta H_{c298(\text{CO})}^0 - 2\Delta H_{c298(\text{H}_2)}^0 = \\ &= -802,32 - (-2 \cdot 283,0) + (-2 \cdot 241,84) = +247,36 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

(реакция эндотермическая)

§ 2.13. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

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

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.30)$$

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 моля 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 путем использования эмпирического уравнения:

$$C = a + bT + cT^2, \quad (2.31)$$

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

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

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad (2.32)$$

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

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p, \quad (2.33)$$

когда процесс нагревания сопровождается поддержанием постоянного давления. 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. (2.22)], отсюда

$$c_p - c_v = R. \quad (2.34)$$

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

$$c_p \approx c_v. \quad (2.35)$$

Изохорную и изобарную теплоемкость можно выразить через функции состояния U и H . Для этого нужно в (2.32) и (2.33) подставить полученные ранее:

$$\delta Q_v = dU; \quad (2.36)$$

$$\delta Q_p = dH. \quad (2.37)$$

В результате такой замены получим:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v; \quad (2.38)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2.39)$$

В уравнениях (2.38) и (2.39) проведена замена символа d на символ ∂ . Это сделано для того, чтобы подчеркнуть, что от U и H берется частная производная, то есть рассматривается изменение функции, вызванное изменением только одного из аргументов; другие же при этом остаются неизменными; их обозначают подстрочными символами. В (2.38) постоянным остается объем, а в (2.39) — давление.

§ 2.14. 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 молю вещества, и вычислим стандартный тепловой эффект такой реакции. Для расчета воспользуемся первым следствием из закона Гесса (2.28):

$$\Delta H_r^0(T) = (\nu_3 H_{f,3}^0 + \nu_4 H_{f,4}^0) - (\nu_1 H_{f,1}^0 + \nu_2 H_{f,2}^0) = \sum_i \nu_i H_{f,i}^0. \quad (2.41)$$

Продифференцируем (2.41) по температуре при $p = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} [\Delta H_r^0(T)]_p &= \left[\nu_3 \left(\frac{\partial H_{f,3}^0}{\partial T} \right)_p + \nu_4 \left(\frac{\partial H_{f,4}^0}{\partial T} \right)_p \right] - \\ &- \left[\nu_1 \left(\frac{\partial H_{f,1}^0}{\partial T} \right)_p + \nu_2 \left(\frac{\partial H_{f,2}^0}{\partial T} \right)_p \right] = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_{f,i}^0}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Производная $\left(\frac{\partial H_{f,i}^0}{\partial T} \right)_p$ представляет собой изобарную теплоемкость i -го реагента $c_{p,i}$. Алгебраическая сумма $\sum \nu_i c_{p,i}$ — изменение изобарной теплоемкости системы, происходящее в ходе реакции ΔC_p . С учетом этого (2.42) принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial T} [\Delta H_r^0(T)]_p = \Delta C_p. \quad (2.43)$$

В реальных системах изменение давления мало влияет на тепловой эффект реакции. Поэтому частную производную в (2.43) можно заменить полной:

$$\frac{d}{dT} [\Delta H_r^0(T)] = \Delta C_p. \quad (2.44)$$

Аналогично можно доказать для реакции (2.40), протекающей при постоянном объеме, справедливость выражения:

$$\frac{d}{dT} [\Delta U_r^0(T)] = \Delta C_v. \quad (2.45)$$

Уравнения (2.44) и (2.45) впервые были выведены Кирхгофом (1858) и называются уравнениями Кирхгофа. Они позволяют качест-

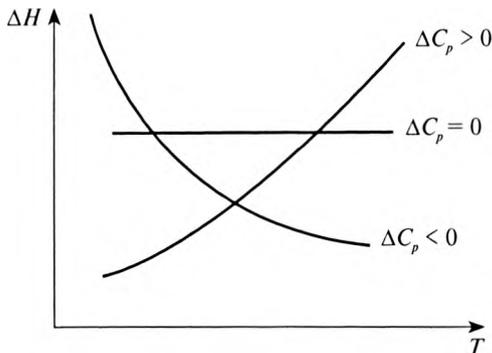


Рис. 2.4. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры

можно оценить влияние температуры на тепловой эффект (рис. 2.4). Если в ходе реакции теплоемкость возрастает ($\Delta C_p > 0$), тепловой эффект реакции с увеличением температуры возрастает; если же теплоемкость уменьшается ($\Delta C_p < 0$) — уменьшается и тепловой эффект. При неизменной теплоемкости ($\Delta C_p = 0$) температура не влияет на тепловой эффект реакции. Величина ΔC_p определяет температурный коэффициент теплового эффекта, то есть изменение ΔH_r^0 и ΔU_r^0 при изменении температуры на 1 К.

Чтобы рассчитать тепловой эффект при заданной температуре T , уравнения (2.44) и (2.45) интегрируют. Нижним пределом интегрирования обычно выбирают температуру 298 К, для которой, как правило, легко рассчитать тепловой эффект по закону Гесса. В результате получают:

$$\Delta H_r^0(T) = \Delta H_r^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (2.46)$$

$$\Delta U_r^0(T) = \Delta U_r^0(298) + \int_{298}^T \Delta C_v dT. \quad (2.47)$$

Аналитическое вычисление (2.46) и (2.47) 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:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2, \quad (2.48)$$

в котором

$$\Delta a = \sum_{i-\text{прод}} (v_i a_i) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i a_i); \quad (2.49)$$

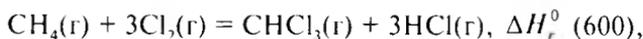
$$\Delta b = \sum_{i-\text{прод}} (v_i b_i) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i b_i); \quad (2.50)$$

$$\Delta c = \sum_{i-\text{прод}} (v_i c_i) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i c_i). \quad (2.51)$$

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

Пример 2.6.

Рассчитайте тепловой эффект реакции получения газообразного хлороформа при температуре 600 К



если известны стандартные теплоты образования и теплоемкости участников реакции.

| Участники реакции | $\text{CH}_4(\text{г})$ | $\text{Cl}_2(\text{г})$ | $\text{CHCl}_3(\text{г})$ | $\text{HCl}(\text{г})$ |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|
| $\Delta H_{f,298}^0$, 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

$$\begin{aligned} \Delta H_{r,298}^0 &= -100,4 - 3 \cdot 92,3 - (-74,9) = -306,4 \text{ кДж/моль} = \\ &= -306,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Изменение теплоемкости, происходящее в ходе реакции,

$$\Delta C_p = 3 \cdot 26,5 + 81,4 - (17,5 + 3 \cdot 36,7) = 33,3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

В соответствии с (2.46)

$$\begin{aligned} \Delta H_r^0(600) &= -306,4 \cdot 10^3 + 33,3(600 - 298) = \\ &= -20\,544 \text{ Дж/моль} \approx -20,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

(реакция экзотермическая).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны?
2. Какие величины являются функциями состояния и какими свойствами они обладают?

§ 2.12. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНЫХ ТЕПЛОТ ОБРАЗОВАНИЯ И СГОРАНИЯ

Тепловые эффекты различных реакций принято сопоставлять по *тепловому эффекту в стандартном состоянии* (стандартному тепловому эффекту) — когда реагирующие вещества, находящиеся в стандартном состоянии, превращаются в продукты реакции также в стандартном состоянии (см. § 2.10). В качестве базисной температуры обычно используют 298 К.

Тепловым эффектом в стандартном состоянии (ΔH_{c298}^0) называют тепловой эффект реакции превращения исходных веществ, находящихся в стандартном состоянии, в продукты реакции также в стандартном состоянии.

Для расчетов ΔH_{r298}^0 пользуются *теплотами образования и сгорания* (полное название «стандартная теплота образования и стандартная теплота сгорания»).

Теплотой (энтальпией) образования (ΔH_{f298}^0) называют тепловой эффект реакции образования 1 моля данного вещества из простых веществ при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) и при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

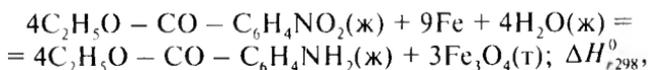
При обозначении теплоты образования ΔH_{f298}^0 указывают надстрочный индекс «⁰», свидетельствующий о стандартных условиях, нижний индекс «_r» — начальную букву английского слова formation — и нижний индекс «₂₉₈», сообщающий о базисной температуре, обычно это 298 К.

Теплоты образования простых веществ приняты за ноль. Теплоты образования относят к 1 молю вещества, указывая его агрегатное состояние (табл. 2.1).

Теплотой (энтальпией) сгорания (ΔH_{c298}^0) называют тепловой эффект реакции сгорания 1 моля вещества в атмосфере кислорода при давлении 1 атм ($1,013 \cdot 10^5$ Па) до окислов в высшей степени окисления. При этом все участники реакции должны быть в устойчивых агрегатных состояниях.

Продуктами сгорания в этих условиях являются $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{SO}_2(\text{г})$, $\text{N}_2(\text{г})$ и т.д. Теплоты сгорания окислов в высшей степени окисления приняты за ноль. Теплоты сгорания обозначают символом ΔH_{c298}^0 . Нижний индекс «_c» обозначает начальную букву английского слова combustion.

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):

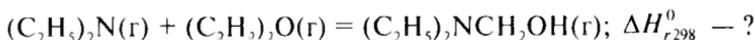


если известны стандартные теплоты образования участников реакции:

| Вещество | $\Delta H_{r,298}^0$, кДж/моль |
|---|---------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}(\text{ж})$ | -463,2 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ | -273,2 |
| $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}(\text{ж})$ | -1759,0 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{т})$ | -1068,0 |

Ответ: $\Delta H_{r,298}^0 = -7285,0$ кДж/моль.

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

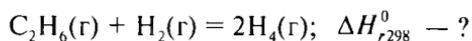


если известны стандартные теплоты образования участников реакции:

| Вещество | $\Delta H_{r,298}^0$, кДж/моль |
|---|---------------------------------|
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{г})$ | -81,6 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{г})$ | -48,8 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{OH}(\text{г})$ | -341,6 |

Ответ: $\Delta H_{r,298}^0 = -211,2$ кДж/моль.

10. Рассчитайте тепловой эффект реакции



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

| Вещество | $\Delta H_{c,298}^0$, кДж/моль |
|----------------------------------|---------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ | -1491,2 |
| $\text{CH}_4(\text{г})$ | -851,2 |
| $\text{H}_2(\text{г})$ | -273,2 |

Ответ: $\Delta H_{r,298}^0 = 62,0$ кДж/моль.

Глава 3

ЭНТРОПИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 3.1. 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 картинку, 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 происходит 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 неэффективно. 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*¹. Энтропию обозначают 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 состояниях.

Наряду с Р. Клаузиусом изучением энтропии интенсивно занимался Л. Больцман. Ему принадлежит теоретическое обоснование этого понятия. Согласно Л. Больцману, любое макросостояние системы может быть реализовано различными способами, иначе — с помощью различных микросостояний. Например, макросостояние «ящик с двумя ячейками и двумя шарами» можно получить размещая оба шара в одной ячейке ящика, или размещая оба шара в другой ячейке того же ящика, или, наконец, размещая в каждой ячейке по шару, то есть с помощью трех микросостояний.

Логарифм от числа микросостояний $\Delta\Gamma$, с помощью которых может быть реализовано данное макросостояние, был назван Л. Больцманом энтропией системы, находящейся в данном макросостоянии.

Энтропией называется функция состояния, определяемая уравнением:

$$k \ln \Delta\Gamma = S, \quad (3.1)$$

где 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 $\Delta\Gamma$ представляет собой число микросостояний, в которых можно встретить систему при данных условиях. Поэтому

¹ Слово «энтропия» образовано от слова «энергия» — «эн» и «тропе» (греч.) — превращение.

энтропия характеризует число состояний, доступных для системы, а значит, энтропия является мерой неупорядоченности системы.

Продемонстрируем 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 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 находят как произведение статистических весов отдельных подсистем.

§ 3.2. ЗАКОН ВОЗРАСТАНИЯ ЭНТРОПИИ (ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ)

Если замкнутая система не находится в состоянии равновесия, то с течением времени ее макроскопическое состояние изменяется, изменяется до тех пор пока не будет достигнуто равновесие. Р. Клаузиусом было сделано предположение, что процесс достижения равновесия осуществляется монотонно, путем перехода от менее вероятных состояний к более вероятным. Вероятность макросостояния определяется числом способов его реализации, то есть статистическим весом состояния ΔG , поэтому согласно (3.1) она пропорциональна e^S .

Таким образом, если замкнутая система в некоторый момент времени находится в неравновесном макроскопическом состоянии, то наиболее вероятным следствием в последующие моменты времени будет монотонное возрастание энтропии.

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:**

$$dS \geq 0. \quad (3.2)$$

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 постоянной¹ и которые, следовательно, могут происходить в обратном направлении. Строго обратимый процесс представляет собой, разумеется, идеальный случай; реальные процессы в природе могут быть обратимыми лишь с большей или меньшей степенью приближения.

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

Необратимый процесс в изолированной системе протекает в сторону возрастания энтропии, а следовательно, в сторону наиболее вероятного макросостояния. Поэтому необратимый процесс всегда самопроизволен и в итоге непременно доходит до состояния, которому соответствует максимально возможная для данной системы энтропия. Из состояния с максимально возможной энтропией система самопроизвольно выйти не может, поскольку это противоречит закону возрастания энтропии. Отсюда следует, что если самопроизвольный процесс протекает в изолированной системе, то в итоге он непременно доходит до состояния, которому соответствует максимальная энтропия.

В изолированных системах необратимые процессы совершаются самопроизвольно; пределом их протекания является состояние с максимально возможным для данных условий значением энтропии.

Закон возрастания энтропии применим не только к изолированным системам. В общем случае его можно сформулировать следующим образом: **для любого бесконечно малого изменения в системе диф-**

¹ Следует подчеркнуть, что речь идет об энтропии всей системы. Энтропии же отдельных ее частей при этом отнюдь не должны оставаться постоянными.

дифференциал энтропии больше, чем элементарное приведенное количество теплоты, сообщаемое системе $\delta Q/T$, или равен ему:

$$dS \geq \delta Q/T. \quad (3.3)$$

Существуют 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 (3.2) и (3.3). 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»:

$$T_1 > T_2. \quad (3.4)$$

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 (3.2):

$$dS \geq 0, \quad (3.5)$$

и изменения энтропии, происходящие в каждом из тел, — неравенству (3.3):

$$dS_1 \geq \frac{\delta Q_1}{T_1}; \quad (3.6)$$

$$dS_2 \geq \frac{\delta Q_2}{T_2}. \quad (3.7)$$

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

Энтропия — величина аддитивная, поэтому

$$dS = dS_1 + dS_2. \quad (3.8)$$

Складывая (3.6) и (3.7), с учетом (3.8) получим:

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \geq 0. \quad (3.9)$$

В этом неравенстве фигурирует одно и то же количество теплоты: $|\delta Q_1| = |\delta Q_2| = |\delta Q|$. 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 (3.9) приобретает вид:

$$\frac{\delta Q}{T_1} \geq \frac{\delta Q}{T_2}. \quad (3.10)$$

Неравенство (3.10) 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 (3.4), то есть тому, что тепло самопроизвольно переходит от холодного тела к горячему. В заключение подчеркнем: закон возрастания энтропии вовсе не означает, что процессы, для которых (3.3) не выполняется, невозможны. Нет, они возможны, но такие процессы самопроизвольно протекать не могут. Для их проведения требуются затраты энергии извне.

Пример 3.1.

Какой вывод можно сделать о протекающем процессе при нагревании воды до кипения, если $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{ж}) = 69,9$ Дж/(моль · К), а

$$S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{п}) = 188,7 \text{ Дж/(моль · К)}?$$

Решение.

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

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

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

§ 3.3. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Третий закон термодинамики [так называемая теорема Нернста (1906)] гласит: энтропия всякого тела обращается в ноль при абсолютном нуле¹.

Это легко понять, если вспомнить, что энтропия — это логарифм статистического веса, характеризующего число состояний, доступных

¹ Не претендуя на точность формулировки, сделанной Нернстом, и во избежание недоразумений, подчеркнем, что речь идет о стремлении температуры к нулю при каких-либо в остальном неизменных условиях — скажем, при постоянном объеме или постоянном давлении. Если же, например, стремиться к нулю температуру газа одновременно с неограниченным уменьшением его плотности, то энтропия не обратится в ноль.

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 (3.3) легко интегрируется:

$$S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \Delta S = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H}{T}, \quad (3.13)$$

где ΔH теплота плавления (кристаллизации).

Пример 3.2.

Рассчитайте изменение энтропии при замерзании 1 г воды при $T = 273$ К и давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, если при этих условиях теплота кристаллизации $\Delta H = -333,70$ Дж/г.

Решение.

Согласно (3.13) имеем:

$$S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \Delta S = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{333,70}{273} = -1,22 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}).$$

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

ния системы. При абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в полном определенном состоянии. Другими словами, статистический вес состояния тела равен единице, а значит, энтропия равна нулю.

Теорема Нернста, если известна теплоемкость тела во всем диапазоне изменения температуры, позволяет вычислить абсолютное значение энтропии. Например, энтропия при заданном значении давления может быть найдена из интеграла:

$$S_T^0 = \int_0^T \frac{C_p^0}{T} dT = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT. \quad (3.11)$$

При постоянном давлении $\delta Q = C_p^0 \cdot dT$, где C_p^0 — изобарная теплоемкость (см. гл. 2).

Для энтальпии аналогичная формула имеет вид:

$$H = H_0 + \int_0^T C_p^0 dT, \quad (3.11a)$$

где H_0 — значение энтальпии при $T = 0$.

§ 3.4. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЙ ЭНТРОПИИ

Энтропия является функцией состояния, благодаря чему ее изменение ΔS в том или ином процессе не зависит от того, каким путем, обратимым или необратимым, он происходит. Оно численно равно разности значений энтропии в конечном и исходном состояниях. Поэтому, если известны значения энтропии в этих состояниях, расчеты носят тривиальный характер. Так рассчитывают, 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_i^0 :

$$\Delta S_r^0 = \sum_{i-\text{прод}} (v_i S_i^0) - \sum_{i-\text{исх}} (v_i \cdot S_i^0), \quad (3.12)$$

где v_i — стехиометрические коэффициенты.

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

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 рассмотрена нами. Используя прежние результаты, запишем:

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

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

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

Общее изменение энтропии в результате замерзания воды находят простым суммированием приведенных стадий:

$$\begin{aligned} \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 &= 75,24 \ln \frac{273}{263} + \frac{(-5996,63)}{273} + \\ &+ 36,87 \ln \frac{263}{273} = -20,57 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}). \end{aligned}$$

Оно указывает, что при замерзании воды энтропия уменьшается, но это ничуть не противоречит закону возрастания энтропии. Вода — только часть 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:

$$\Delta S_{\text{ср}} = \frac{\delta Q_{\text{кр.263}}}{T} = \frac{5612,90}{263} = 21,32 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

изменение энтропии при испарении вычисляется аналогично (3.13), в котором под ΔH понимают теплоту испарения.

Пример 3.3.

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

Решение.

Согласно (3.13) имеем:

$$S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} = \Delta S = \int_{\text{нач}}^{\text{кон}} \frac{\delta Q}{T} \Big|_{p=\text{const}} = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{44}{298} = -1,22 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

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 происходил 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:

$$dS = \frac{c_p dT}{T}. \quad (3.14)$$

Интегрирование (3.13) зависит от влияния температуры на теплоемкость. Если она влияет на теплоемкость, то в (3.13) перед интегрированием можно подставить эмпирическое уравнение, подобное (2.31). Если теплоемкость не зависит от температуры, то получим результат:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} = c_p (\ln T_2 - \ln T_1), \quad (3.15)$$

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 .

§ 3.5. 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 (2.11). Приведем (2.11) здесь еще раз:

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (3.21)$$

Элементарную теплоту δQ , фигурирующую в этом уравнении, найдем из закона возрастания энтропии (3.4) в предположении обратимости процесса:

$$\delta Q = dS \cdot T. \quad (3.22)$$

Подставим (3.22) в (3.21) и получим:

$$dU = TdS - pdV. \quad (3.23)$$

Уравнение (3.23) 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.

§ 3.6. 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 (другое название — *свободная энергия Гельмгольца*) и энергию Гиббса (другое название — *свободная энергия Гиббса*). Эти

Здесь δQ — теплота, выделяемая при кристаллизации воды при -10°C .

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

$$\Delta S_{\text{общее}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ок}} = -20,57 + 21,32 = 0,75 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Таким образом энтропия изолированной системы в процессе самопроизвольного замерзания переохлажденной воды возрастает, как и предсказывает второй закон термодинамики.

Изменение энтропии при расширении идеального газа

Расширение идеального газа можно провести обратимо (см. гл. 2). Для обратимого процесса закон возрастания представляется равенством:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.16)$$

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

$$\delta Q = dU + pdV. \quad (3.17)$$

Изменение внутренней энергии dU можно вычислить как произведение изохорной теплоемкости c_V и элементарного изменения температуры dT (см. гл. 2). С учетом этого получим:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_V}{T} dT + \frac{pdV}{T}. \quad (3.18)$$

Во втором слагаемом давление представим из уравнения состояния идеального газа

$$pV = RT \quad (3.19)$$

и проинтегрируем (3.18) в предположении, что изохорная теплоемкость не зависит от температуры:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V} = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.20)$$

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.

термодинамические функции иногда объединяют общим названием — *термодинамические потенциалы*¹.

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 (3.3) со строгим знаком неравенства:

$$dS > \delta Q/T. \quad (3.24)$$

Избавимся в (3.24) от знаменателя и заменим δQ найденным из уравнения (3.19):

$$dU + pdV - TdS < 0. \quad (3.25)$$

Неравенство (3.25) применимо во всех случаях, когда происходит самопроизвольный процесс и совершается *только работа расширения*.

Если объем и энтропия системы сохраняются постоянными, то

$$(dU)_{V,S} < 0. \quad (3.26)$$

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

Если сохранять постоянным объем и внутреннюю энергию, изолируя систему, (3.25) переходит в

$$dS > 0. \quad (3.27)$$

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 (3.25) переходит в неравенство:

$$(dU - TdS)_V < 0, \quad (3.28)$$

которое можно записать в виде:

$$d(U - TS)_{V,T} < 0. \quad (3.29)$$

Термодинамическая функция в круглых скобках получила название *свободной энергии*.

¹ Иногда в это понятие включают еще и внутреннюю энергию и энтальпию.

Свободной энергией называют термодинамическую функцию состояния, удовлетворяющую уравнению:

$$A = U - TS. \quad (3.30)$$

Ее обычно обозначают символом A . Таким образом:

$$d(A)_{V,T} < 0. \quad (3.31)$$

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

Из (3.31) следует, что в необратимом процессе при постоянных температуре и объеме, когда совершается только работа расширения, свободная энергия уменьшается.

Обычно в лабораториях химические реакции проводят в открытых сосудах, то есть при постоянном давлении. При постоянном давлении и постоянной температуре (3.25) можно представить в виде дифференциала некоторой функции G :

$$d(G)_{T,p} < 0. \quad (3.32)$$

Эта функция получила название свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермический, или просто изобарный потенциал)¹.

Свободной энергией Гиббса называют термодинамическую функцию состояния, удовлетворяющую уравнению:

$$G = U + pV - TS. \quad (3.33)$$

Свободная энергия Гиббса является удобным критерием возможности, направления и предела протекания процесса в изобарно-изотермических условиях. Неравенство (3.32) позволяет утверждать, что в необратимом процессе при постоянных температуре и давлении, когда совершается только работа расширения, 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 внутренней энергии; в системе с постоянным объемом и температурой — к минимуму свободной энергии; и, наконец, в системе с постоянной температурой и объемом — к минимуму энергии Гиббса.

¹ Энергию Гиббса часто называют просто потенциалом, имея в виду узкий смысл данного термина.

что работа, полученная при обратимом процессе, равна максимальной работе, которую может совершить система).

Для процессов, протекающих при постоянном давлении,

$$(dG)_{T,p} = (dA)_T + pdV. \quad (3.37)$$

Поэтому из (3.36) следует:

$$-(dG)_{T,p} = -\delta w_{\text{обп}} - pdV. \quad (3.38)$$

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

$$dS > \delta Q/T \quad (3.39)$$

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 (3.39).

§ 3.8. ЭНТРОПИЯ КАК МЕРА СВЯЗАННОЙ ЭНЕРГИИ

Результаты, полученные выше, демонстрируют обоснованность использования термина «свободная энергия» для термодинамических потенциалов (3.30) и (3.33). Согласно уравнению (3.36) максимальная работа, которая может быть получена от системы W_{max} , равна разности между внутренней энергией и произведением $T\Delta S$:

$$W_{\text{max}} = (\Delta A)_T = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - (TS_2 - TS_1), \quad (3.40)$$

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

Следовательно, потенциал A , а значит, и G характеризует 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_1 в (3.40), тем больше TS_1 и тем ниже работоспособность системы. В силу этого связанную энергию характеризуют произведением TS , которое позволяет рассматривать энтропию как *меру связанной энергии*. При одинаковом

Таблица 3.1. Критерии необратимости и обратимости для процессов, в которых совершается только работа расширения

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

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. 3.1. 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 .

§ 3.7. 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 $\delta w_{\text{обр}}$ и обменом теплотой δQ с резервуаром. Для такого процесса закон возрастания энтропии (3.3) записывается в виде:

$$dS = \delta Q/T, \quad (3.34)$$

и закон сохранения (2.2) в виде:

$$dQ = dU - \delta w_{\text{обр}}. \quad (3.35)$$

Подставив (3.35) в (3.34), после элементарных преобразований получим:

$$-dU + TdS = -(dU - TdS) = -d(A)_T = -\delta w_{\text{обр}}. \quad (3.36)$$

Уменьшение изохорного потенциала равно максимальной работе, которую может совершить система в изотермическом процессе (напомним,

получим:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (3.45)$$

Воспользуемся фундаментальным уравнением (3.23) и найдем:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp. \quad (3.46)$$

Откуда

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T; \quad (3.47)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V; \quad (3.48)$$

$$A = U - TS. \quad (3.49)$$

Из определения свободной энергии следует дифференциал

$$dA = dU - TdS - SdT, \quad (3.50)$$

который после подстановки (3.23) дает:

$$dA = TdS - pdV - TdS - SdT = -SdT - pdV. \quad (3.51)$$

Откуда находим частные производные:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S; \quad (3.52)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = -V. \quad (3.53)$$

Наконец, из определения энергии Гиббса:

$$G = U - pV - TS \quad (3.54)$$

с учетом (3.23) найдем дифференциал:

$$\begin{aligned} dG &= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp, \end{aligned} \quad (3.55)$$

позволяющий составить частные производные:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S; \quad (3.56)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (3.57)$$

запасе внутренней энергии большей работоспособностью обладает система с меньшей энтропией. Например, сжатый и разряженный газы 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.

§ 3.9. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ИХ ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Термодинамические функции состояния внутренняя энергия U , энтальпия H , свободная энергия A и 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:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (3.41)$$

При сравнении (3.41) с фундаментальным уравнением (3.23) видно, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T; \quad (3.42)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p. \quad (3.43)$$

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

Из определения энтальпии

$$H = U + pV \quad (3.44)$$

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 (3.59) может быть представлено в интегральной форме:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i, \quad (3.64)$$

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

$$H = TS + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i; \quad (3.65)$$

$$A = -pV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i; \quad (3.66)$$

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (3.67)$$

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

§ 3.11. ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА–ГЕЛЬМГОЛЬЦА

Уравнение, связывающее изобарный потенциал с температурой, впервые независимо друг от друга вывели Гиббс и Гельмгольц. Это уравнение можно получить подстановкой частной производной (3.55) в определение изобарного потенциала:

$$G = U + p - TS = H + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p T. \quad (3.68)$$

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

Формулы (3.42)–(3.43), (3.47)–(3.48), (3.52)–(3.53), (3.56)–(3.57) показывают, что, зная какую-либо из величин U , H , A , G и составляя частные производные, можно определить все остальные термодинамические величины. По этой причине функции U , H , A , G называют термодинамическими потенциалами.

§ 3.10. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА–ДЮГЕМА

В открытых системах внутренняя энергия зависит 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 молей i -го вещества. В этом случае для гомогенной системы полный дифференциал U записывается в виде:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i, \quad (3.58)$$

где $i \neq j$; это значит, что в производных под знаком суммирования сохраняется постоянным число молей всех компонентов, кроме i -го.

Две первые производные определены уравнениями (3.42)–(3.43), а последняя получила название *химического потенциала* μ .

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i. \quad (3.59)$$

Используя определения H , A и G , легко показать, что

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i; \quad (3.60)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i; \quad (3.61)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot dn_i. \quad (3.62)$$

Откуда следует четыре определения химического потенциала:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad (3.63)$$

(где $i \neq j$) обобщая которые, можно констатировать, что **химическим потенциалом** называют изменение термодинамического потенциала

Если подставить (3.77) в (3.78) и провести преобразования, то получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$d\left(\frac{G}{n}\right) = d\mu = \frac{RT}{p} dp, \quad (3.78)$$

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

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = RT \int_{p^0}^p \frac{dp}{p}; \quad (3.79)$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}. \quad (3.80)$$

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. 2), и поэтому (3.80) обычно записывают в виде:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p. \quad (3.81)$$

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.

§ 3.13. 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, фугитивность представляет собой эффективное давление, то есть 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.

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

$$\Delta H = N \cdot H - H = (N - 1)H; \quad (3.69)$$

$$\Delta G = N \cdot G - G = (N - 1)G; \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = N \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\partial G}{\partial T} = (N - 1) \frac{\partial G}{\partial T}. \quad (3.71)$$

Сопоставляя эти соотношения с уравнением (3.67), убеждаемся, что (3.67) можно представить в виде:

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p T, \quad (3.72)$$

который с учетом

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S \quad (3.73)$$

позволяет найти искомое уравнение:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.74)$$

Аналогичное равенство справедливо для изохорного потенциала:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S. \quad (3.75)$$

Уравнения (3.74)–(3.75), так же как (3.68), называют уравнениями Гиббса–Гельмгольца. В этой форме уравнения Гиббса–Гельмгольца наиболее часто используют для расчетов изменений термодинамических потенциалов при протекании химических реакций.

§ 3.12. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (3.76)$$

и уравнением состояния идеального газа

$$pV = nRT. \quad (3.77)$$

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 (3.82)]:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln f, \quad (3.82)$$

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 1 атм. Фугитивность такого газа равна единице.

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

$$f = \frac{p^2}{p_{ид}}, \quad (3.83)$$

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 :

$$\gamma = \frac{f}{p} = \frac{p}{p_{ид}}. \quad (3.84)$$

Откуда

$$f = \gamma \cdot p. \quad (3.85)$$

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:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a. \quad (3.86)$$

Она представляет собой эффективную, то есть 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:

$$a = \frac{f}{f^0}, \quad (3.87)$$

где f^0 — фугитивность газа в стандартном состоянии, численно равная единице. Соотношение (3.87) 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 учитывают выбором стандартного состояния. Если, например, за стандартное состояние выбран раствор с молярной концентрацией, равной 1 моль/л, то активность вычисляют из (3.86), применяя стандартный химический потенциал при единичной молярной концентрации; если же за стандартное состояние выбрано состояние с мольной долей в единицу, активность вычисляют с использованием стандартного химического потенциала чистого вещества.

Между активностью a и концентрацией c существует соотношение, подобное (3.85):

$$a = \gamma \cdot c, \quad (3.88)$$

в котором коэффициентом пропорциональности выступает коэффициент активности γ . Коэффициент активности является величиной безразмерной, но это не нарушает соотношения размерностей в (3.88), поскольку в последнем в качестве концентрации используется приведенная концентрация:

$$c = \frac{c_p}{c_0}, \quad (3.89)$$

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, различные. Для мольных долей применяют символ f , для моляльностей — γ , для молярных концентраций — μ . 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
15. Найти изменение энтропии в процессе реакции $2\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 = \text{C}_8\text{H}_{18}$ при $T = 700 \text{ К}$ и давлении 1 атм.

Ответ: $-281,7 \text{ Дж/К}$.

Глава 4

РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ

Вещества, которые при растворении не распадаются на ионы, называют *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 пометать 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 ион-дипольных 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.

§ 4.2. 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^1 :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (4.1)$$

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

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}. \quad (4.2)$$

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

$$\omega_i = \frac{m_i}{m}. \quad (4.3)$$

¹ Напомним, что в химии количество вещества измеряется в молях.

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

$$c_i = \frac{n_i}{V}. \quad (4.4)$$

Молярную концентрацию выражают в моль/ м^3 ; моль/л. Вместо обозначений моль/л допускается обозначение М. Например, 1 М HCl; 0,4 М KOH и т.д.

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

$$b_i = \frac{n_i}{m_p}. \quad (4.5)$$

Моляльную концентрацию выражают в моль/кг. Например, под термином «одномоляльный раствор» понимают раствор, содержащий 1 моль растворенного i -го вещества в 1 кг растворителя.

6. *Молярная концентрация эквивалента* (c'_i) — отношение количества эквивалентов i -го вещества (n'_i) к объему, занимаемому системой V :

$$c'_i = \frac{n'_i}{V}. \quad (4.6)$$

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/ м^3 ; моль/л. Вместо обозначений моль/л допускается обозначение н. Например, 1 н HCl; 0,4 н KOH и т.д.

§ 4.3. ТЕРМОДИНАМИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (4.7)$$

где $p_i = px_i$ — парциальное давление, то есть давление, оказываемое i -м компонентом; p — общее давление смеси; x_i — мольная доля компонента i .

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 частицами¹. 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. Ее широко применяют для определения термодинамических параметров самых разнообразных термодинамических процессов.

§ 4.4. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА. ЗАКОН РАУЛЯ

Если взаимодействие между разнородными молекулами раствора (например, A и B) равно взаимодействию между однородными молекулами (например, A и A или B и B), 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 насыщенным 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 парци-

¹ Столкновение между частицами идеального газа занимает пренебрежимо малое время, и им можно пренебречь.

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

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (4.8)$$

Воспользуемся этим уравнением для расчета термодинамических параметров смеси двух газов, каждый из которых до смешения находился под давлением 1 атм.

Изобарный потенциал обоих газов до смешения равен:

$$G_{\text{нач}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0. \quad (4.9)$$

Изобарный потенциал после смешения (после открытия перегородки между газами) получится в результате подстановки (4.7) в (4.8):

$$G_{\text{кон}} = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (4.10)$$

Разность между (4.10) и (4.9) даст изобарный потенциал смешения $\Delta G_{\text{смеш}}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{смеш}} &= G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = \\ &= nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \end{aligned} \quad (4.11)$$

где $n = n_1 + n_2$.

Результат (4.11), где молярные 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.

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{\text{смеш}}; \quad (4.12)$$

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -nR(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (4.13)$$

и тепловой эффект реакции смешения ΔH — воспользовавшись уравнением Гиббса—Гельмгольца:

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{смеш}}. \quad (4.14)$$

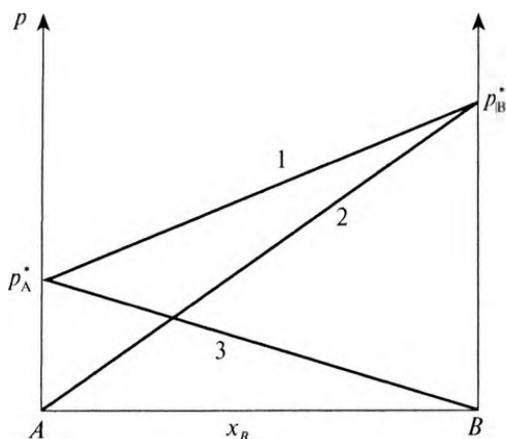


Рис. 4.1. Зависимость давления насыщенного пара (1) и парциального давления компонента В (2) и компонента А (3) над идеальным раствором от его состава

альное давление компонента прямо пропорциональны содержанию этого компонента в растворе X_i , то есть

$$p_i = p_i^* X_i, \quad (4.15)$$

где X_i — мольная доля i -го компонента в растворе¹.

Соотношение (4.15), 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, то есть для растворителя.

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

$$p = p_A + p_B, \quad (4.16)$$

из которого с учетом (4.15) следует линейная зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от его концентрации:

$$p = p_A^* + X_B (p_B^* - p_A^*). \quad (4.17)$$

¹ Для обозначения мольной доли компонента в растворе выбрана прописная буква X , чтобы отличать ее от мольной доли в паровой фазе x .

Графическое изображение закона Рауля и зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от его состава демонстрирует рис. 4.1.

§ 4.5. 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:

$$\mu_{i,\text{раств}} = \mu_{i,\text{пар}} \quad (4.18)$$

Химический потенциал компонента в паре выражается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (4.19)$$

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:

$$\mu_{i,\text{пар}} = \mu_i^0 + RT \ln p_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i^* X_i = \mu_i^* + RT \ln X_i, \quad (4.20)$$

где $\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln p_i$.

Подставляя (4.20) в (4.18), получаем уравнение:

$$\mu_{i,\text{раств}} = \mu_i^* + RT \ln X_i, \quad (4.21)$$

которое может служить определением идеального раствора. Оно же свидетельствует, что μ_i^* представляет собой химический потенциал i -го компонента при $X_i = 1$, то есть 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:

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i \cdot n_i. \quad (4.22)$$

До смешения:

$$G_{\text{нач}} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*. \quad (4.23)$$

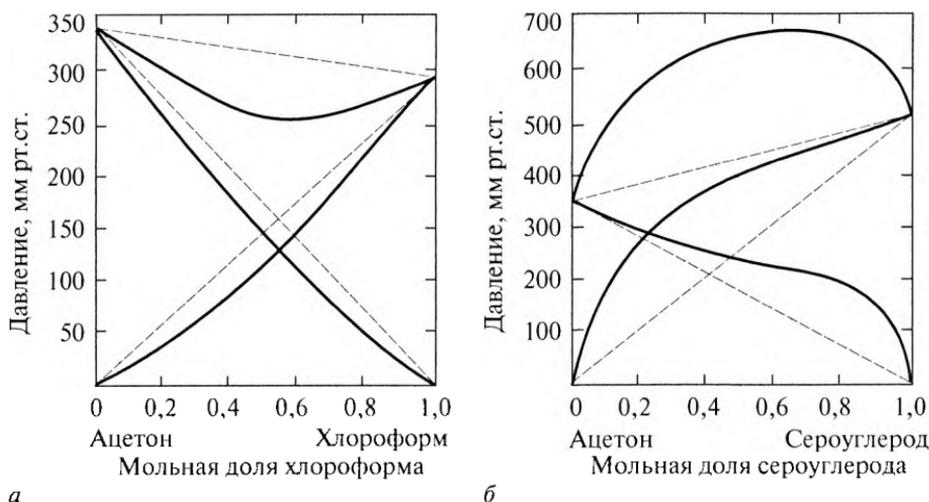


Рис. 4.2. Зависимости парциального давления насыщенного пара от состава раствора для системы ацетон–хлороформ (*а*) и системы ацетон–сероуглерод (*б*). Пунктиром показаны зависимости для систем, подчиняющихся закону Рауля

закон Рауля. Примером такой системы является ацетон–сероуглерод (рис. 4.2, *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 отмечается отрицательное отклонение. Например, образование слабой водородной связи между кислородом ацетона и водородом хлороформа приводит к отрицательным отклонениям (см. рис. 4.2, *а*).

Изменение сил взаимодействия между молекулами при образовании раствора является следствием различия в энергии связи между

После смешения:

$$G_{\text{кон}} = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^* + RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2). \quad (4.24)$$

Разность между (4.24) и (4.23) даст изобарный потенциал смешения $\Delta G_{\text{смеш}}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{смеш}} &= G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) = \\ &= nRT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2), \end{aligned} \quad (4.25)$$

где $n = n_1 + n_2$.

Уравнение (4.25) тождественно уравнению (4.11), описывающему смешение идеальных газов. Уравнение для энтропии смешения двух жидкостей с образованием идеального раствора также окажется тождественным соответствующему уравнению идеальных газовых смесей (4.13). В этом легко убедиться, если воспользоваться уравнением:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{\text{смеш}}}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_{\text{смеш}}, \quad (4.26)$$

из которого получим

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -nR(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2). \quad (4.27)$$

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

§ 4.6. 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. 4.2).

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. 4.2, а).

Системой с положительным отклонением от закона Рауля называют систему, в которой давление насыщенного пара больше, чем предписывается

омнородными (типа $A-A$) и разнородными (типа $B-B$) молекулами. Если связь разнородных молекул оказывается более прочной, то образование раствора приведет к понижению летучести жидкой фазы, то есть 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:

$$p_i = K_i X_i \quad (4.28)$$

Коэффициент пропорциональности K_i в этом случае не равен давлению пара над чистой жидкостью; он носит название *константы Генри*, а уравнение (4.28) носит название *закона Генри*: **парциальное давление насыщенного пара i -го компонента над раствором прямо пропорционально содержанию этого компонента в растворе.**

§ 4.7. АКТИВНОСТЬ. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Понятие активности позволяет описывать неидеальные растворы уравнениями, сохраняющими форму уравнений, полученных для идеальных растворов. Активность раствора и коэффициент активности определяют уравнениями:

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

$$a_i = f_i X_i, \quad (4.30)$$

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

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_i. \quad (4.31)$$

Она является величиной безразмерной; единицы концентрации, так же как и в случае газов, учитываются через стандартное состояние (см. § 3.13).

Коэффициент активности f_i зависит от температуры, давления, концентрации и способа выражения концентрации в уравнении (4.30), поэтому для разных способов применяют разные символы. Символ f_i используют при выражении концентрации в мольных долях, γ — для моляльных концентраций и γ — 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
12. Рассчитать: а) энтальпию; б) энтропию; в) изобарный потенциал смешения 1 моля бензола и 2 молей толуола при 298 К.
Ответ: а) 0 Дж; б) 15,8 Дж/К; в) -4,73 кДж.

Глава 5

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

§ 5.1. 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 записывают в виде символических равенств, которые, если перенести все члены в одну сторону, имеют вид:

$$\sum v_i \cdot A_i = 0, \quad (5.1)$$

где A_i — химические символы реагирующих веществ; v_i — 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 $v_{\text{H}_2} = -2$; $v_{\text{O}_2} = -1$; $v_{\text{H}_2\text{O}} = 2$.

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 (3.27), то есть

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots = \sum_i n_i\mu_i, \quad (5.2)$$

где n_i — число молей вещества i при определенной глубине протекания реакции. Глубину протекания реакции оценивают степенью протекания ζ , которая учитывает изменение числа молей исходных веществ и продуктов реакции. Если система первоначально содержала n_{i0} молей i -го вещества, то число молей этого вещества в любой другой момент времени (n_i) можно выразить через степень протекания реакции ζ соотношением:

$$n_i = n_{i0} + \zeta\nu_i. \quad (5.3)$$

Степень протекания реакции в начальный момент времени всегда равна нулю, а во всех других случаях она является числом положительным. Если в системе первоначально отсутствовали продукты реакции, то степень протекания есть просто число молей образовавшегося вещества, деленное на его стехиометрический коэффициент.

Выразим изобарный потенциал системы через степень протекания:

$$\begin{aligned} G &= n_{10}\mu_1 + n_{20}\mu_2 + \dots + (\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 + \dots)\zeta = \\ &= \sum_i n_{i0}\mu_i + \zeta \sum_i \nu_i\mu_i. \end{aligned} \quad (5.4)$$

В равновесии G должен иметь наименьшее возможное значение. Условие минимальности изобарного потенциала можно написать в виде равенства нулю производной от степени протекания реакции ΔG :

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i\mu_i = 0. \quad (5.5)$$

Величина ΔG представляет собой изменение изобарного потенциала при вступлении в реакцию 1 моля вещества со стехиометрическим коэффициентом, равным единице (или ν_i молей вещества со стехиометрическим коэффициентом ν_i). При этом предполагается, что превращение не сопровождается значительным изменением ни одной из концентраций¹.

Таким образом, **общее условие химического равновесия** имеет вид:

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0. \quad (5.6)$$

¹ Это возможно, если рассматривать бесконечно большое количество реакционной смеси.

Общее условие применимо ко всем химическим реакциям независимо от того, включают ли они газы, жидкости, твердые вещества или растворы.

§ 5.2. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ

Применим условие химического равновесия к реакции, происходящей в газовой фазе, полагая, что газ можно рассматривать как идеальный. Химический потенциал каждого из участников реакции равен (4.7), то есть

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (5.7)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го газа; p — парциальное давление i -го газа в реакционной смеси.

Подставим (5.7) в (5.6) и получим:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln p_{i0} = 0, \quad (5.8)$$

где p_{i0} — парциальное давление i -го газа в равновесии.

Из (5.8) следует уравнение:

$$-\sum_i \nu_i \mu_i^0 = RT \sum_i \nu_i \ln p_{i0}. \quad (5.9)$$

Преобразуем его правую часть:

$$RT \sum_i \nu_i \ln p_{i0} = RT \ln \prod_i p_{i0}^{\nu_i}, \quad (5.10)$$

где знак $\prod_i p_i$ обозначает произведение парциальных давлений p_i различных газов, и запишем (5.9) в виде экспоненциальной зависимости:

$$\prod_i p_{i0}^{\nu_i} = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{RT}}. \quad (5.11)$$

Стандартные химические потенциалы μ_i^0 зависят только от природы вещества и температуры, поэтому правая часть в (5.11) для данной реакции и заданной температуры является также величиной постоянной, названной *константой химического равновесия* $K_p(T)$:

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^0}{RT}}. \quad (5.12)$$

С учетом (5.12) уравнение (5.11) приобретает вид:

$$\prod_i p_{i0}^{v_i} = K_p(T), \quad (5.13)$$

который является математическим выражением *закона действующих масс*¹.

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

$$\left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \right) = K_p(T). \quad (5.14)$$

Константу равновесия иногда удобно выразить через молярные доли x_i . Тогда в (5.13) подставляют соотношение, связывающее парциальное давление и концентрацию:

$$p_i = px_i. \quad (5.15)$$

В результате такой подстановки получим:

$$K_p(T) = \prod_i p_{i0}^{v_i} = p^{\sum v_i} \cdot \prod_i x_{0i}^{v_i} = p^{\sum v_i} \cdot K_c(T), \quad (5.16)$$

где x_{i0} — равновесная концентрация i -го вещества.

Константа равновесия для газовых реакций идеальных газов может быть выражена через молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции. В этом случае в (5.13) подставляется уравнение состояния идеального газа $p = cRT$, где $c = n/V$:

$$K_p(T) = (RT)^{\sum v_i} \cdot \prod_i c_{i,\text{равн}}^{v_i} = (RT)^{\sum v_i} \cdot K_c'(T). \quad (5.17)$$

Если при реакции не происходит изменения числа молей, то $\sum v_i = 0$ и $K_c'(T) = K_p(T)$.

Закон действующих масс остается справедливым и для реакций между растворенными веществами, если только раствор слабый. Справедливым остается закон и для реакций, в которых кроме газов участвуют какие-нибудь вещества, находящиеся в несмешанной с другими веществами фазе, например чистые твердые вещества. При этом, поскольку химический потенциал чистых фаз зависит только от температуры и давления насыщенного пара чистого вещества [см. (4.21)],

¹ Свое название закон получил в те времена, когда полагали, что действие того или иного газа в реакции определяется его массой.

Изобарный потенциал реакционной смеси такой реакции при любой степени ее протекания описывает уравнение (3.66), то есть

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B, \quad (5.19)$$

где n_A — число молей вещества A и n_B — число молей вещества B .

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

$$n_A = 1 - \zeta; \quad (5.20)$$

$$n_B = \zeta, \quad (5.21)$$

где ζ — степень протекания реакции (см. § 5.1).

С учетом (5.20)–(5.21) уравнение (5.19) примет вид:

$$G = (1 - \zeta)\mu_A + \zeta\mu_B. \quad (5.22)$$

Химические потенциалы компонентов реакционной смеси в соответствии с (5.7) описываются уравнениями:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^0 + RT \ln p_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A p = \mu_A^0 + RT \ln x_A + \\ &+ RT \ln p = \mu_A^0 + RT \ln(1 - \zeta) + RT \ln p; \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^0 + RT \ln p_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B p = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln p = \\ &= \mu_B^0 + RT \ln \zeta + RT \ln p. \end{aligned} \quad (5.24)$$

После подстановки их в (5.22) получаем:

$$G = (1 - \zeta)\mu_A^0 + \zeta\mu_B^0 + RT \ln p + RT[(1 - \zeta)\ln(1 - \zeta) + \zeta \ln \zeta]. \quad (5.25)$$

Зависимость (5.25) G от ζ приведена на рис. 5.1. Минимум на этой кривой обусловлен изобарным потенциалом смешения $(1 - \zeta)$ молей вещества A и ζ молей вещества B . Его аналитическое выражение составляет последнее слагаемое. Первые три слагаемых в (5.25) дают линейную зависимость. На рис. 5.1 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 изобарные потенциалы продуктов реакции и исходных веществ сильно

и уравнение для константы равновесия не будут входить количества чистых фаз, то есть надо писать произведение концентраций газов (или растворенных веществ) так, как будто бы твердых тел вообще нет.

Если в реакции участвуют только газы и твердые тела, то благодаря тому, что давление насыщенного пара твердых тел сравнительно мало, можно считать химический потенциал твердых тел не зависящим от давления [см. (4.20)], и зависимость константы равновесия от давления останется такой же, как в (5.16). При этом сумма $\sum v_i$ в показателе должна означать сумму коэффициентов v_i 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 5.1.

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:

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

Откуда

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

В последнем уравнении учтена слабая зависимость $K_p(T)$ от давления p_{H_2} .

§ 5.3. РАВНОВЕСИЕ ПРОСТЫХ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим реакцию изомеризации идеального газа A в идеальный газ B :



§ 5.4. РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ

Химический потенциал компонента в неидеальном растворе, согласно (4.29), описывается уравнением:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad (5.29)$$

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

Используя его и (5.6), можно показать, что константа равновесия реакции, протекающей в растворе, описывается уравнением:

$$K = \prod_i (a_i)_{\text{равн}}^{\nu_i}. \quad (5.30)$$

Константа равновесия, выраженная через активности, получила название *термодинамической константы равновесия*. Она является безразмерной величиной.

Для компонентов реакции в идеальном растворе коэффициенты активности равны единице (см. § 4.8), поэтому если концентрации выражены в мольных долях, то

$$K_c = \prod_i (X_i)_{\text{равн}}^{\nu_i}. \quad (5.31)$$

Константа равновесия (5.31), выраженная через равновесные концентрации, получила название *концентрационной константы равновесия*.

Вещества в реальных растворах взаимодействуют между собой не в форме индивидуальных молекул, а форме сольватов или в некоторых случаях в форме химических соединений с растворителем. В отличие от газов в жидких системах потенциальная энергия взаимодействия превышает кинетическую энергию поступательного движения молекул. Движение молекул в жидкости представляет собой аналог движения в «потенциальном ящике» размером 10^{-8} см. Оно имеет колебательный характер, в результате чего молекула сталкивается со своими соседями. Число таких столкновений в секунду $\sim 10^{12}$, что в 100 раз больше, чем в газовой фазе. Продолжительность контакта молекул в жидкой фазе также на два порядка больше. Таким образом, нахождение двух молекул в «потенциальном ящике» значительно увеличивает вероятность взаимодействия. Однако оказывается, что попадание сразу двух частиц в один «потенциальный ящик» достаточно маловероятно.

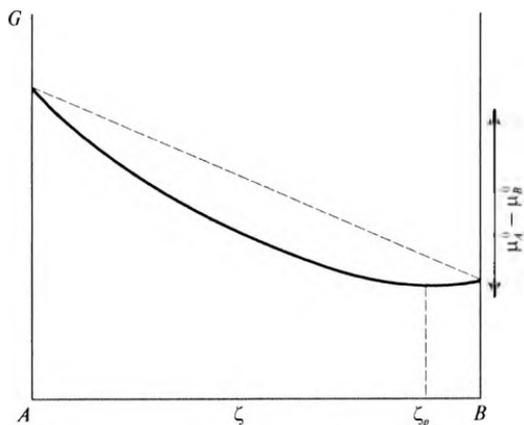


Рис. 5.1. Зависимость изобарного потенциала G от степени протекания химической реакции ζ

различаются, то обнаружить в равновесной смеси следы исходных веществ может оказаться весьма затруднительно.

Критерием равновесия реакции при постоянной температуре и давлении является минимум изобарного потенциала, а критерием минимума является равенство нулю производной G по степени протекания реакции:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta} \right)_{T,p} = 0, \quad (5.26)$$

откуда следует:

$$\mu_A^0 + RT \ln x_{A,\text{равн}} = \mu_B^0 + RT \ln x_{B,\text{равн}}. \quad (5.27)$$

Равновесию соответствует равенство химических потенциалов исходного вещества и продукта реакции.

Уравнение (5.27) можно представить в виде:

$$\left(\frac{x_B}{x_A} \right)_{\text{равн}} = e^{\frac{(\mu_A^0 - \mu_B^0)}{RT}} = K. \quad (5.28)$$

Правая часть (5.28) 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.

Поэтому эффект «потенциального ящика» мало сказывается на равновесии реакции.

Растворитель может, хотя, как правило, несущественно, по-разному влиять на коэффициенты активности реагирующих веществ и продуктов реакции.

Константы равновесия в жидких растворах могут быть выражены через равновесные молярные концентрации. Так, например, для реакции вида



можно записать константу:

$$K'_c = \frac{c_c^c}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (5.33)$$

где c_A , c_B , c_C — молярные концентрации реагентов A , B , C соответственно.

Однако даже для идеальных растворов такие константы будут зависеть от концентрации, поскольку молярные доли и молярные концентрации не пропорциональны друг другу. Пропорциональность достигается только в разбавленных растворах.

В реальных растворах часть вещества может вступать в побочные реакции. Для учета степени их влияния вводят α -коэффициенты (молярные доли). Они представляют собой соотношения равновесных концентраций частиц c_A , участвующих в основной реакции, к соответствующим общим концентрациям c_A^* . Константу равновесия, выраженную через общие концентрации, называют условной константой равновесия K^* :

$$K^* = \frac{(c_C^*)^c}{(c_A^*)^a \cdot (c_B^*)^b} \quad (5.34)$$

Условную константу с концентрационной константой связывает соотношение:

$$K^* = \frac{(c_C^*)^c}{(c_A^*)^a \cdot (c_B^*)^b} = K'_c \frac{\alpha_C^c}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \quad (5.35)$$

§ 5.5. 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 (4.7) в (5.5):

$$\begin{aligned}\Delta G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \nu_1 \mu_1^0 + \nu_2 \mu_2^0 + \dots + RT \ln p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots = \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i},\end{aligned}\quad (5.36)$$

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 вступать в химическое взаимодействие. Знак ΔG^0 указывает на направление самопроизвольного процесса.

В равновесии $\Delta G = 0$ и (5.36) принимает вид:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} = -RT \ln K_p, \quad (5.37)$$

где

$$K_p = \left(\prod_i p_i^{\nu_i} \right)_{\text{равн}}. \quad (5.38)$$

Подставляя (5.36), (5.37) в (5.35), получаем уравнение:

$$\Delta G = RT (\ln \prod_i p_i^{\nu_i} - \ln K_p), \quad (5.39)$$

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

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

$$\Delta A = RT (\ln \prod_i X_i^{\nu_i} - \ln K_c), \quad (5.40)$$

$$K_c = \left(\prod_i X_i^{\nu_i} \right)_{\text{равн}}, \quad (5.41)$$

где ΔA — изменение изохорного потенциала.

Уравнения изотермы (5.39)–(5.41) позволяют определить направление и предел протекания химической реакции, вычислить изменение

Таблица 5.1. Стандартные изобарные потенциалы образования при 298 К ΔG_f^0 , кДж/моль

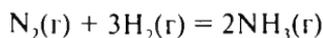
| Элементы и неорганические соединения | | | |
|--|---------|---|---------|
| H ₂ O(ж) | -236,97 | CO(г) | -137,14 |
| H ₂ O(г) | -228,38 | CO ₂ (г) | -394,01 |
| H ₂ (г) | 0,00 | KCl(т) | -407,93 |
| Органические соединения | | | |
| Метан CH ₄ (г) | -50,75 | CH ₃ COOH(ж) | -392,08 |
| Этанол CH ₃ CH 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 |

После вычисления изобарного потенциала реакции ΔG^0 , воспользовавшись уравнением (5.37), 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.

Пример 5.2.

Рассчитать изобарный потенциал ΔG^0 для реакции:



при 673 К, используя K'_c , если $K'_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$. Объяснить, почему при расчете ΔG^0 из K'_c и K'_p получаются разные результаты.

Решение.

Согласно (5.17)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K'_c = -8,314 \cdot 673 \ln 0,500 = 3,87 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

$$K'_c = K'_p (RT)^{-\sum \nu_i} = (1,64 \cdot 10^{-4}) \times \left[\left(0,08205 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) \cdot (673 \text{ К}) \right]^2 = 0,500.$$

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. § 3.6). Более отрицательному значению ΔG или ΔA соответствует большая глубина протекания реакции. При расчетах следует различать давления (концентрации), фигурирующие в уравнениях (5.36)–(5.40). В выражения констант равновесия входят равновесные давления (концентрации), а в уравнения изотермы — текущие.

§ 5.6. СТАНДАРТНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ¹

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_f^0 (табл. 5.1), 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 (5.1), исходя из потенциалов образования, может быть вычислено по формуле:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0. \quad (5.42)$$

Для реакции, записанной в более привычном виде

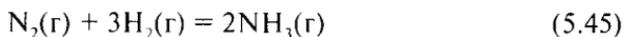


изменение изобарного потенциала можно представить в виде разности сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты:

$$\Delta G^0 = \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}}. \quad (5.44)$$

¹ Энергию Гиббса часто называют просто потенциалом в узком смысле этого слова. Для других условий анализа могут использоваться другие термодинамические потенциалы (см. гл. 1, 2).

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, то есть 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 (5.45) из одного моля азота и трех молей водорода получается два моля аммиака, то есть прямая реакция идет с уменьшением объема, а 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 (5.45) — путем усиления прямой реакции, идущей с уменьшением количества вещества. Обобщая результат, приходим к выводу: **повышение давления способствует образованию веществ, занимающих меньший объем.**

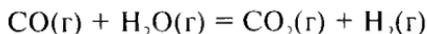
Чувствительность положения равновесия к изменению давления тем выше, чем большим изменением объема сопровождается данный процесс. В процессах, в которых объем изменяется незначительно, зависимость от давления не существенна. Значительными изменениями объема могут сопровождаться только реакции с участием 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.

Величина ΔG^0 представляет собой изменение изобарного потенциала, когда 1 моль N_2 в идеальном газовом состоянии при концентрации 1 моль/л и 3 моля H_2 в идеальном газовом состоянии при концентрации 1 моль/л превращаются в 2 моля NH_3 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 N_2 в идеальном газовом состоянии при парциальном давлении 1 атм и 3 моля H_2 в идеальном газовом состоянии при парциальном давлении 1 атм превращаются в 2 моля NH_3 в идеальном газовом состоянии при парциальном давлении 1 атм.

Пример 5.3.

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. 5.1 и выражением (5.44):

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum v_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}} = \\ &(-394,01 + 0) - (-137,14 - 228,38) = -28,49 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Полученный результат подставим в (5.36)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -(8,23) (298) \ln K_p$$

и найдем значение константы равновесия:

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = 1,02 \cdot 10^5.$$

§ 5.7. 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–Брауна*: внешнее воздействие, выводящее систему из равновесия, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

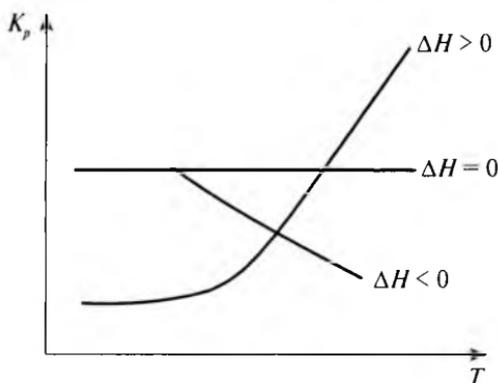


Рис. 5.2. Зависимость константы равновесия от температуры

Чтобы убедиться в согласии полученных уравнений с принципом Ле Шателье, проанализируем уравнение изобары для экзотермической реакции типа (5.46). Для такой реакции $\Delta H < 0$, поэтому правая часть уравнения (5.51) оказывается отрицательной, что свидетельствует об уменьшении константы равновесия экзотермической реакции с повышением температуры (рис. 5.2) и соответственно — о смещении равновесия в сторону веществ, образующихся с поглощением теплоты, как и предсказывает принцип Ле Шателье—Брауна.

Аналогичным образом можно проанализировать эндотермические ($\Delta H > 0$) и изотермические ($\Delta H = 0$) реакции. Результаты анализа представлены на рис. 5.2.

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

$$\ln K_p = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{RT} + C. \quad (5.53)$$

Согласно уравнению (5.48) график зависимости $\ln K_p$ от $1/T$ имеет вид прямой линии с тангенсом угла наклона: $(-\Delta H/R)$. На рис. 5.3 представлена такая зависимость для реакции $N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$. Если же в указанных координатах прямая линия не получается, значение ΔH при любой температуре можно найти из наклона кривой в точке, соответствующей этой температуре.

§ 5.8. УРАВНЕНИЕ ИЗОБАРЫ И ИЗОХОРЫ

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

$$\Delta G = RT(\ln \prod_i p_i^{v_i} - \ln K_p). \quad (5.46)$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = R \ln \prod_i p_i^{v_i} - R \ln K_p + \left(-RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p\right), \quad (5.47)$$

Подставим результат дифференцирования и (5.46) в уравнение Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \cdot T \quad (5.48)$$

и получим для изобарных условий:

$$\begin{aligned} & RT \left(\ln \prod_i p_i^{v_i} - \ln K_p \right) = \\ & = \Delta H + T \left(R \ln \prod_i p_i^{v_i} - R \ln K_p + \left(-RT \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p \right) \right), \end{aligned} \quad (5.49)$$

уравнение изобары химической реакции:

$$0 = \Delta H - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p, \quad (5.50)$$

которое принято записывать в виде:

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (5.51)$$

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

$$\frac{d(\ln K_c)}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (5.52)$$

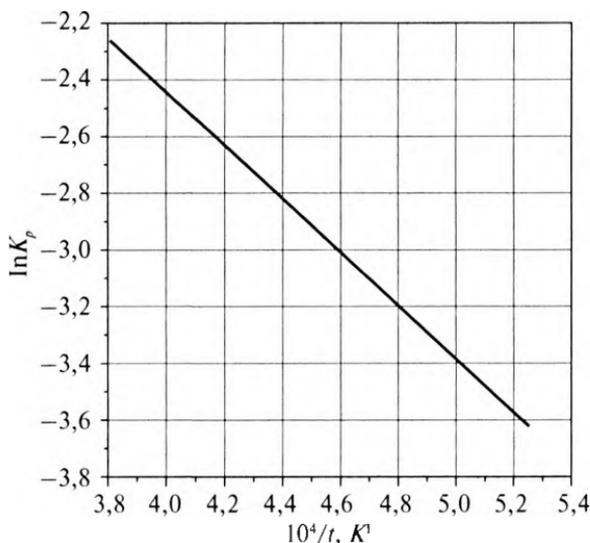


Рис. 5.3. Температурная зависимость константы равновесия для реакции:
 $N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$

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 (5.52) следует:

$$\ln \left(\frac{K_p(T)}{K_1} \right) = \frac{\Delta H(T - T_1)}{RTT_1}. \quad (5.54)$$

§ 5.9. 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:

$$\chi = \frac{n_p}{n_0}, \quad (5.55)$$

где n_p — количество молей 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 моля вещества A и 5 молей вещества B в газовой реакции, протекающей в изобарных условиях:



Константа равновесия реакции в изобарных условиях связана с изобарным потенциалом реакции ΔG^0 уравнением (5.37), то есть

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad (5.57)$$

в котором ΔG^0 можно вычислить как разность сумм потенциалов образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты (см. § 5.6):

$$\Delta G^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{прод}} - \sum \nu_i \cdot \Delta G_{f,i}^0 \Big|_{\text{исх}}. \quad (5.58)$$

Значения стандартных потенциалов образования $\Delta G_{f,i}^0$ заимствуют из соответствующих таблиц (например, табл. 5.1).

Если сведения о потенциалах образования отсутствуют, расчеты ΔG^0 можно выполнить на основе уравнения Гиббса–Гельмгольца (см. § 3.11).

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

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

Вещества B , согласно уравнению (5.56), расходуется в реакции в четыре раза больше. Его к моменту равновесия прореагирует $4x$ молей, а останется $(5 - 4x)$ молей.

Стехиометрические коэффициенты веществ A и C одинаковы, поэтому количество вещества C в равновесной реакционной смеси будет столько же, сколько вещества A вступило в химическую реакцию, то есть x .

Результаты дальнейших расчетов удобно представлять в виде таблицы (табл. 5.2).

Чтобы проконтролировать правильность вычислений, после заполнения первых четырех колонок таблицы сравнивают результаты расчетов

Решение.

Составляют таблицу типа 5.2. 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 $K_p = 1 \cdot 10^{16}$ 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 $0,5x$ молей водорода и хлора и x молей хлороводорода:

$$\Sigma n_i = 0,5x + 0,5x + x = 2x;$$

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{Cl}_2}^{0,5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0,5}} = \frac{x}{1-x/2} = 1 \cdot 10^{16}.$$

Поскольку значение K_p велико, то исходные вещества прореагируют практически полностью, то есть 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:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c. \quad (5.61)$$

Иногда удобно концентрационные константы равновесия реакций в жидких растворах выразить через молярные концентрации. Однако даже для идеальных растворов такие константы будут зависеть

Таблица 5.2. Исходный и равновесный состав смеси в реакции $A(g) + 4B(g) = C(g)$ 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 | — | $6 - 4x$ | — |

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 $(6 - 4x) = (6 - 4) = 2$ моля вещества.

В исходной смеси был избыток в 1 моль (вещество B), он останется после реакции в равновесной реакционной смеси. Остальное вещество при $x = 1$ в результате реакции превратится в 1 моль продукта C . Реакционная равновесная смесь должна содержать $(1 + 1) = 2$ моля вещества, что согласуется с нашими расчетами.

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

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B^4} = \frac{x p (6 - 4x)(6 - 4x)^4}{(6 - 4x)(1 - x) p (5 - 4x)^4 p^4} \quad (5.59)$$

Уравнение (5.56) содержит одну неизвестную и решается традиционными способами. Результат решения используют для нахождения степени превращения:

$$\chi = \frac{n_p}{n_0} = \frac{x}{1} \quad (5.60)$$

Пример 5.4.

Рассчитать выход реакции $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$ при $K_p = 1 \cdot 10^{16}$, если в исходной смеси содержалось по 1 молю водорода и хлора.

величине, свободная энергия не равна минимально возможному значению и т.д.). Отклонения термодинамических величин от их экстремальных (равновесных) значений вызывают потоки вещества и энергии. Наиболее известный пример — электрический ток, вызываемый разностью электрических потенциалов.

В стационарном состоянии каждая часть системы является открытой системой. Она обменивается с окружающей средой веществом, энергией и импульсом¹. Потоки обмена приводят к увеличению неупорядоченности системы. Степень неупорядоченности неравновесных систем, как и систем в равновесном состоянии, характеризуют энтропией. Энтропия является аддитивной величиной, поэтому энтропия системы в неравновесном состоянии определяется как сумма значений энтропии отдельных локальных областей. Локальные значения энтропии, как и локальные значения любых других макроскопических параметров, получают путем разделения системы на малые области (однако содержащие большое число молекул). Размеры областей должны быть такими, чтобы в каждой из них успевало установиться состояние равновесия. Например, температура определяется средним значением кинетической энергии и имеет смысл только тогда, когда интенсивность соударений или других молекулярных взаимодействий достаточна, чтобы возбужденные формы энергии быстро достигали равновесия. Это означает, что свободный пробег молекул для передачи энергии должен быть много меньше, чем расстояния, на которых изменяется температура.

Приращение энтропии системы в единицу времени называют производством энтропии. В замкнутой системе, согласно второму началу термодинамики, энтропия стремится к своему равновесному максимальному значению, а производство энтропии к нулю. В неравновесной системе возможны стационарные состояния, в которых производство энтропии имеет постоянное значение, отличное от нуля. Такое возможно, если энтропия постоянно отводится от системы. Стационарное состояние с постоянным производством энтропии подчиняется теореме И. Пригожина (1947): **при внешних условиях, препятствующих**

¹ Примером открытой системы является химическая система, в которой непрерывно протекают химические реакции, непрерывно происходит поступление извне реагирующих веществ и непрерывно осуществляется отвод продуктов реакции, как это происходит, например, в биологических системах и живых организмах.

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.

§ 5.10. ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Классическая термодинамика является термодинамикой равновесия и равновесных процессов. Ее термодинамические уравнения справедливы только для систем, находящихся в равновесии, и для обратимых переходов между состояниями равновесия. При приложении термодинамического анализа к неравновесным (то есть естественным) процессам уравнения термодинамики превращаются в неравенства, которые оказываются значительно менее полезными. Например, при неадиабатическом процессе закон возрастания энтропии указывает лишь направление процесса.

Неравновесные процессы являются объектом исследования термодинамики неравновесных процессов. Теория неравновесных систем наиболее проста вблизи состояния термодинамического равновесия. В этом случае медленно изменяющееся неравновесное состояние можно охарактеризовать теми же параметрами, что и равновесное состояние: температурой, химическим потенциалом и т.д. Однако в неравновесном состоянии термодинамические параметры системы будут зависеть от координат и времени.

При протекании неравновесных процессов возможно возникновение стационарных состояний. Стационарное состояние для термодинамики неравновесных процессов играет такую же роль, какую играет равновесное состояние для классической термодинамики.

Стационарное состояние, так же как равновесное состояние, характеризуется термодинамическими величинами, не зависящими от времени. Однако в стационарном состоянии, в отличие от равновесного состояния, термодинамические функции не характеризуются экстремальными значениями (энтропия не равна максимально возможной

достижению системой равновесного состояния, стационарное состояние системы соответствует минимуму производства энтропии.

Энтропия в стационарном состоянии удерживается постоянной, так как ее производство компенсируется отводом от системы, но это стационарное значение энтропии не соответствует ее максимуму.

При стационарном состоянии скорости химических реакций потоков вещества и энергии характеризуются постоянной величиной, линейно связанной с «термодинамической силой», которая ими управляет. Например, закон Ома устанавливает линейную связь между электрическим током и разностью потенциалов — электродвижущей силой. В общем случае скорость процесса представляет собой поток I , а термодинамическая сила Z (иначе стимул процесса) является градиентом некоторой потенциальной функции (температуры, химического потенциала и др.):

$$I = \mathbf{M} \cdot Z. \quad (5.62)$$

В (5.62) величина \mathbf{M} имеет разные наименования в различных стационарных явлениях, однако по своей природе это всегда проводимость, а обратная ей величина выражает сопротивление потоку.

В общем случае в системе может иметься набор различных потоков и сил. Тогда возможны взаимодействия и интерференция различных эффектов. Для такого набора векторных потоков I_i и векторных сил Z_j связь (5.62) можно представить в матричном виде

$$I_i = M_{ij} Z_j, \quad (5.63)$$

где M_{ij} — элементы некоторой матрицы \mathbf{M} .

В 1931 г. Онзагер показал, что между элементами матрицы должно выполняться соотношение взаимности, то есть матрица \mathbf{M} должна быть симметричной. Частным случаем соотношения Онзагера является принцип детального равновесия (см. § 19.9).

В заключение отметим, что анализ неравновесных процессов, присутствующих в открытых системах, требует решения системы составленной из уравнений, отражающих законы сохранения, баланса энтропии, состояния, и уравнений феноменологического типа (5.63), которые связывают необратимые потоки (тепла, вещества, вязкости, химических реакций) и термодинамические силы, входящие в выражение для интенсивности источников энтропии. Решение подобной задачи далеко не тривиально, и оно не является предметом обсуждения в настоящем издании.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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—Брауна.
6. Как рассчитать выход химической реакции, протекающей в растворе?
7. Рассчитать выход реакции $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, если к 1 молю уксусной кислоты при 375 К добавили 0,5 моля этанола.

Ответ: не прореагирует 0,09 моля этанола и 0,59 моля уксусной кислоты.



Раздел 2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Фазовым равновесием называют равновесие, которое устанавливается в неоднородной системе, то есть в системе, содержащей не одну, а несколько однородных соприкасающихся частей. Однородные части системы называют фазами. Например, система, содержащая воду с кусочками льда, включает две фазы. Одной фазой является вода, а другой — лед. Все кусочки льда обладают одинаковыми свойствами, поэтому, несмотря на то что их много, они образуют одну фазу. **Фазой** называется однородная часть системы, одинаковая во всех точках по химическому составу и физическим свойствам и отделенная от других однородных частей системы поверхностью раздела¹.

Если система содержит одну фазу, систему называют *гомогенной*, если две и больше — *гетерогенной*.

¹ Строго говоря, определение следует дополнить фразой «одинаковая при отсутствии внешних полей», так как наличие поля может сделать точки одной фазы неодинаковыми. Например, в гравитационном поле потенциальная энергия груза в точках пространства, расположенных на разной высоте, различна.

Глава 6

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 6.1. УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ. ПРАВИЛО ФАЗ ГИББСА

Равновесие в гетерогенной системе характеризуется 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:

$$T_{\alpha} = T_{\beta}. \quad (6.1)$$

2. Механическое условие равновесия утверждает, что между фазами происходит обмен объемами до тех пор, пока в них не установятся одинаковые давления:

$$p_{\alpha} = p_{\beta}. \quad (6.2)$$

3. Химическое условие равновесия говорит о том, что между фазами происходит обмен i -ми веществами до тех пор, пока не будет достигнуто равенство химических потенциалов в фазах.

$$\mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i}. \quad (6.3)$$

Вещество, подобно воде в сообщающихся сосудах, перетекает из одной фазы в другую, пока энергия частиц вещества в фазах не станет одинаковой (напомним, что химический потенциал вещества в фазе характеризует энергию, приходящуюся на одну частицу вещества в данной фазе, и эта энергия зависит от количества частиц в фазе).

Если в системе несколько веществ (*компонентов*), то для каждого из i веществ в равновесии должно выполняться условие (6.3).

Между числом фаз в системе Φ и числом компонентов K в равновесии выполняется правило фаз Гиббса:

$$C = K - \Phi + 2, \quad (6.4)$$

где C — *вариантность системы*¹, под которой понимают минимальное число параметров, необходимых для полного описания состояния системы.

Если $C = 1$, систему называют моновариантной, если $C = 2$ — бивариантной и т.д. Вариантность системы указывает на число параметров системы, которые можно изменять, сохраняя при этом число и природу фаз.

§ 6.2. ОБОСНОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Справедливость первого условия (6.1) не вызывает сомнений. Для фаз, как для любых тел, находящихся в равновесии, температуры должны быть равны (нулевое начало термодинамики).

Второе условие (6.2) 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 элементарное изменение энергии Гиббса dG всей системы должно быть равно нулю.

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta = 0. \quad (6.5)$$

Дифференциал энергии Гиббса согласно (3.62) описывается уравнением:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn, \quad (6.6)$$

а при постоянных температуре и давлении уравнением:

$$dG = \mu dn. \quad (6.7)$$

Таким образом, при переносе бесконечно малого i -го вещества dn_i из α -фазы в β -фазу из уравнения (6.5) с учетом (6.6) следует соотношение:

$$-\mu_{\alpha i} dn_i + \mu_{\beta i} dn_i = 0, \quad (6.8)$$

¹ Другое название — *число степеней свободы*.

существовавшее, что в равновесии химический потенциал компонента во всех фазах одинаков:

$$\mu_{\alpha i} = \mu_{\beta i}. \quad (6.9)$$

В уравнении (6.8) dn_i имеет отрицательный знак для α -фазы, так как из нее вещество уходит, и знак плюс для β -фазы, так как 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:

$$dG = dG_{\alpha} + dG_{\beta} < 0; \quad (6.10)$$

$$-\mu_{\alpha} dn_i - \mu_{\beta} dn_i < 0. \quad (6.11)$$

Откуда

$$\mu_{\alpha} > \mu_{\beta}. \quad (6.12)$$

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 другим; в последних случаях самопроизвольный переход также всегда происходит в направлении более низкого потенциала. Санки самопроизвольно катятся только вниз.

§ 6.3. ОБОСНОВАНИЕ ПРАВИЛА 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 дополнительные сведения о концентрации веществ, а если система содержит несколько фаз, то число необходимых независимых переменных следует умножить на число фаз.

Наименьшее число независимых переменных, которые необходимо задать, чтобы полностью описать состояние системы, называется числом степеней свободы или вариантностью 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 существует три составляющие системы (H₂, O₂, H₂O), но только две из них являются независимыми, потому что концентрация третьего компонента может быть найдена из константы равновесия:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (6.14)$$

Если же дополнительно указано, что и водород, и кислород, имеющиеся в системе, образуются только из воды, то появляется дополнительное уравнение:

$$p_{\text{H}_2} = 2p_{\text{O}_2} \quad (6.15)$$

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:

$$\sum_i X_i = 1. \quad (6.16)$$

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, так как 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:

$$\begin{aligned}\mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^\Phi; \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^\Phi; \\ \mu_{K2}^I &= \mu_{K2}^{II} = \dots = \mu_{K2}^\Phi.\end{aligned}\tag{6.17}$$

Каждый из этих потенциалов является функцией от p , T и $(K - 1)$ концентраций, а условия (6.17) 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, то есть

$$K(\Phi - 1) \leq \Phi(K - 1) + 2,\tag{6.18}$$

или

$$\Phi \leq K + 2.\tag{6.19}$$

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 (6.17) 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 $K(\Phi - 1)$, то есть

$$C = (\Phi(K - 1) + 2) - K(\Phi - 1) = ((K + 2) - \Phi); \quad (6.20)$$

$$C = K - \Phi + 2. \quad (6.21)$$

Выражение (6.20) 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, то есть с сохранением числа и природы фаз.

С помощью правила фаз рассчитывают 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 $T = 0,0100$ °C и $p = 4,48$ мм рт.ст., и если просто сказать, что эти три фазы находятся в равновесии, тем самым можно однозначно определить условия их сосуществования. Такая система называется *инвариантной*. Когда в однокомпонентной системе в равновесии находится две фазы, ее вариантность равна единице [см. (6.20)]; 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 (6.21), от вариантности, при расчетах которой вместо цифры 2 используют иное число, последнюю называют *условной вариантностью системы*.

§ 6.4. 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*¹.

¹ Строго говоря, фазовый переход первого рода — это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются

Фазовые переходы первого рода протекают при постоянной температуре, что можно объяснить на примере плавления. При плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система выделяет теплоту.

Фазовый переход первого рода приводит к скачкообразным изменениям энтропии и объема. Примерами фазовых переходов первого рода являются испарение, сублимация, конденсация, кристаллизация и т.д.

В системах с фазовыми переходами первого рода каждая фаза характеризуется своим химическим потенциалом. Устойчивой является та фаза, у которой химический потенциал ниже. На рис. 6.1 представлен график зависимости химических потенциалов от температуры при постоянном давлении для различных фаз.

При температурах меньших температуры плавления $T_{пл}$ самый низкий химический потенциал у твердой фазы, и поэтому 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. Если одна или несколько фаз имеют одинаковый химический потенциал, то они будут существовать в равновесии, что и происходит в $T_{кип}$ и $T_{пл}$.

В системах с фазовыми переходами первого рода возможно существование метастабильных состояний, например, переохлажденная вода, которую можно наблюдать при очень медленном переходе через температуру замерзания.

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются *фазовыми переходами второго рода*. Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости, сжимаемости, температурного коэффициента объемного расширения. Примером фазового перехода второго рода является переход порядок—беспорядок. Для переходов второго рода невозможно существование метастабильных

первые производные от энергии Гиббса по температуре и давлению, а фазовый переход второго рода — это равновесный переход вещества из одной фазы в другую, при котором скачкообразно изменяются только соответствующие вторые производные.

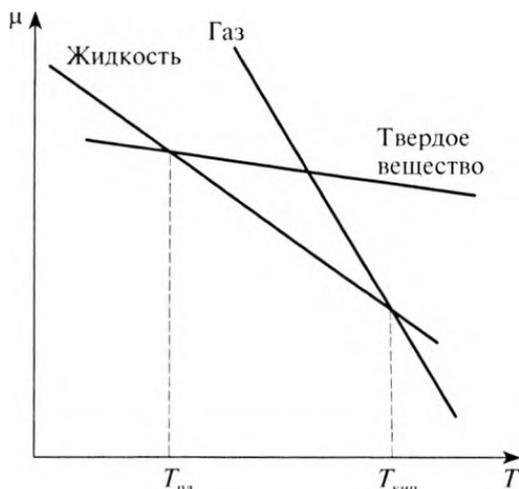


Рис. 6.1. Зависимость химических потенциалов твердой, жидкой и газообразной фаз от температуры при постоянном давлении: $T_{пл}$ — температура плавления; $T_{кип}$ — температура кипения

состояний. Нельзя быть «чутьочку беспорядочным». Порядок либо есть, либо его нет.

Общая трактовка фазовых переходов второго рода предложена советским ученым Л.Д. Ландау (1908–1968). Согласно этой трактовке фазовые переходы второго рода связаны с изменением симметрии: выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Примерами фазовых переходов второго рода являются переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 К, в сверхпроводящее состояние, характеризующееся скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия при $T = 2,9$ К в другую жидкую модификацию, обладающую свойствами сверхтекучести. Фазовые переходы второго рода могут проходить по разным механизмам за счет:

- ▶ незначительного смещения атомов в решетке;
- ▶ изменения степени упорядоченности атомов в кристаллической фазе (переходы типа порядок–беспорядок);
- ▶ перехода вещества из ферромагнитного состояния в парамагнитное;
- ▶ перехода металлов из обычного в сверхпроводящее состояние.

Во избежание недоразумений в заключение раздела отметим, что фазовые переходы первого и второго рода не единственные из тех, что выделяют в термодинамике. Можно встретить работы, где упоминаются *тантропные, монотропные превращения и фазовые переходы третьего рода*. Энантиотропными превращениями называют обратимые самопроизвольные полиморфные превращения, а монотропными — необратимые самопроизвольные полиморфные превращения. Под фазовыми переходами третьего рода понимают квантовые переходы, управляемые квантовыми флуктуациями, существующими даже при 0 К, где классические переходы невозможны вследствие теоремы Нернста.

§ 6.5. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА

Влияние внешних условий на точку фазового превращения в однокомпонентной системе количественно описывает уравнение Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (6.22)$$

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 применении уравнения (6.22) 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, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), с другой — $R = 8,2057 \cdot 10^{-2}$ л·атм/(моль·К). Отсюда следует, что 1 Дж соответствует $(8,2057 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})) / 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,00987$.

§ 6.6. ВЫВОД УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА

Чтобы получить уравнение Клапейрона, воспользуемся химическим условием фазового равновесия (6.3): две фазы чистого вещества находятся в равновесии, если равны их химические потенциалы. Для

чистого вещества химические потенциалы представляют собой энергию Гиббса G , приходящуюся на одну частицу, например на 1 моль:

$$G^I = G^{II}. \quad (6.23)$$

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:

$$dG^I = dG^{II}, \quad (6.24)$$

то в системе будут сохраняться две фазы. Поскольку G зависит только от p и T , то это уравнение можно записать, используя соответствующие частные производные:

$$\left(\frac{\partial G^I}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^I}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial T}\right)_p dT; \quad (6.25)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V; \quad (6.26)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \quad (6.27)$$

$$V^I dp - S^I dT = V^{II} dp - S^{II} dT. \quad (6.28)$$

Откуда следует уравнение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (6.29)$$

Пример 6.1.

Как изменится температура кипения воды при изменении давления на 10 мм рт.ст.? При 100 °С и 1 атм теплота испарения воды 40,65 кДж/моль; мольный объем жидкой воды 18,78 см³, мольный объем пара 30,199 л.

Решение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{40650 \cdot 0,00987}{373 \cdot (30,199 - 0,01878)} = 0,003566 \text{ атм/К.}$$

Обратная величина $(dT/dp) = 28,056$ К/атм показывает, на какое количество градусов изменится температура кипения при изменении

Откуда

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT} + C, \quad (6.34)$$

где C — постоянная интегрирования.

Справедливость уравнения (6.34) подтверждается опытом. Экспериментальный график давления насыщенного пара от температуры в координатах $\ln p - 1/T$ имеет вид прямой линии, как и предписывается (6.34). С увеличением температурного диапазона график несколько изгибается, причиной чего является температурная зависимость $\Delta H_{\text{испар}}$. Значение $\Delta H_{\text{испар}}$ при любой температуре можно определить по тангенсу угла наклона графика, который численно равен $(-\Delta H_{\text{испар}}/R)$.

Иногда удобно проинтегрировать (6.32) в некоторых пределах p_1, p_2, T_1, T_2 :

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} dT \quad (6.35)$$

и получить уравнение:

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (6.36)$$

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*.

$$\frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T_{\text{кипения}}} = 88, \quad (6.37)$$

где $\Delta H_{\text{испар}}$ в Дж/моль; $T_{\text{кипения}}$ — 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:

$$\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = 55. \quad (6.38)$$

Коэффициент уравнения Трутона имеет определенный физический смысл:

$$\frac{\Delta H}{T} = \Delta S, \quad (6.39)$$

то есть это изменение энтропии при фазовом переходе.

вления на 1 атм, которая равна 760 мм рт.ст. Следовательно, при изменении давления на 10 мм рт.ст. температура изменится на $(18,056/760) \cdot 10 = 0,369$ К.

§ 6.7. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

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 °С 1 молям жидкой воды, 0,0188 л, а 1 молям пара — 30,2 л. Следовательно, в знаменателе (6.22) объемом конденсированной фазы можно пренебречь. Объем пара, если он подчиняется законам идеального газа, можно выразить из уравнения состояния:

$$V = \frac{RT}{p}. \quad (6.30)$$

Подстановка (6.30) в уравнение Клапейрона дает:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{T \cdot V} = \frac{\Delta H_{\text{испар}} \cdot p}{T \cdot RT}. \quad (6.31)$$

Откуда

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} dT. \quad (6.32)$$

Уравнение (6.32) известно как *уравнение Клаузиуса–Клапейрона*. Его можно применять, если изменения температуры и давления невелики.

§ 6.8. ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ КЛАПЕЙРОНА–КЛАУЗИУСА

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:

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{\text{испар}}}{R} \int T^{-2} dT. \quad (6.33)$$

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.

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.

§ 6.10. 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. 6.2 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, то есть зависимость давления насыщенного пара льда от температуры. Выше нее лежит область льда, ниже — область пара. Только при температурах и давлении, представленных точками на этой линии, 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, чем лед, и поэтому по принципу Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону жидкости, то есть при повышении давления температура плавления понижается.

Пример 6.2.

Вычислите теплоту испарения лекарственного вещества в интервале температур 88–112 К, если давление при этих температурах $8 \cdot 10^3$ и $101 \cdot 10^3$ Па.

Решение.

Согласно (6.36)

$$\Delta H_{\text{испар}} = \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = \frac{\ln\left(\frac{101}{8}\right) 8,314}{\left(\frac{1}{88} - \frac{1}{112}\right)} = 8,64 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Пример 6.3.

Вычислите теплоту испарения хлорида бензола при температуре 112 °С.

Решение.

Согласно правилу Трутона (6.37):

$$\Delta H_{\text{испар}} = \Delta T_{\text{испар}} \cdot 88 = (273,15 + 132) \cdot 88 = 35\,600 \text{ Дж/моль.}$$

Пример 6.4.

Вычислите теплоту испарения диэтилового спирта, если при $p = 1$ атм температура кипения 307,9 К и $dp/dT = 3,53 \cdot 10^3$ Па/К.

Решение.

Согласно уравнению (6.31):

$$\Delta H_{\text{испар}} = \frac{RT_{\text{испар}}^2}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{8,314 \cdot (307,9)^2}{1,013 \cdot 10^5} 3,53 \cdot 10^3 = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

§ 6.9. 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 .

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 ($C = 0$), то есть в однокомпонентной системе три фазы могут сосуществовать при единственной комбинации температуры и давления. Для воды пар, жидкость и лед сосуществуют только при $0,0100\text{ }^\circ\text{C}$ и $4,48\text{ мм рт.ст.}$, и если просто указать, что три фазы находятся в равновесии, то тем самым однозначно определить и температуру, и давление.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется фазой, составляющими, числом компонентов?
2. Что называется вариантноностью системы?
3. Что называется условной вариантноностью 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 $185\text{ }^\circ\text{C}$.

Ответ: $68\text{ }^\circ\text{C}$.

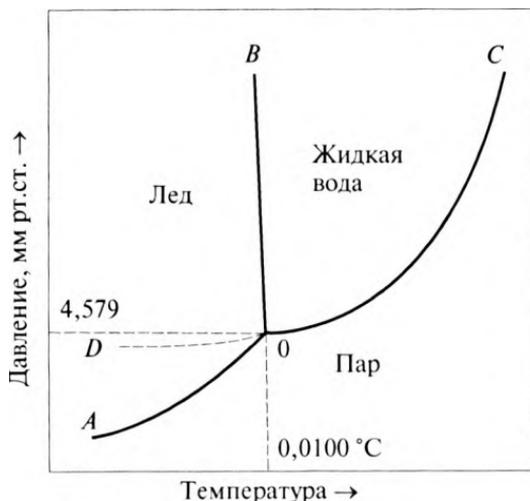


Рис. 6.2. Диаграмма состояния воды

Уравнение Клапейрона количественно связывает угол наклона кривых фазового перехода (dp/dT) с теплотой фазового перехода ΔH и изменением объема ΔV , сопровождающим этот переход:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (6.40)$$

Переход жидкости в лед приводит к увеличению объема $\Delta V > 0$. Ему соответствует выделение теплоты, то есть $\Delta H < 0$. 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: $0,0100^\circ\text{C}$ и $4,48$ мм рт.ст. В присутствии воздуха при 1 атм три фазы находятся в равновесии при 0°C . Причем давление 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:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - \Phi + 2 = 3 - \Phi. \quad (6.41)$$

Следовательно, 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

Глава 7

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ. КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Разбавленные растворы характеризуются слабым взаимодействием между частицами растворенного вещества, поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь его количеством.

Свойства разбавленных растворов, которые при данных условиях не зависят от природы растворенного вещества и которые определяются концентрацией растворенных частиц, называются *коллигативными*.

Коллигативными свойствами являются диффузия, осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания.

§ 7.1. ДИФФУЗИЯ. ЗАКОН ФИКА

Типичный диффузионный эксперимент заключается в том, что два однородных образца (например, два раствора разной концентрации) приводят в контакт по их взаимной границе. По истечении некоторого времени начальное резкое изменение концентраций сменяется плавным распределением, которое распространяется на некоторые расстояния по обе стороны первоначальной границы.

Процесс образования однородной системы является статистическим результатом большого числа перемещений — случайными миграциями. Вероятность миграции не зависит от направления (частицы не взаимодействуют друг с другом), поэтому количество частичек, мигрирующих в том или ином направлении, пропорционально общему количеству частиц. Отсюда следует, что результирующий поток будет направлен из областей с высокой концентрацией к областям с низкой концентрацией.

Поток вещества описывается законом Фика, простейшая формула которого имеет вид:

$$I_A = -D \frac{\partial c_A}{\partial x}, \quad (7.1)$$

где D — коэффициент диффузии, имеющий размерность $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $\frac{\partial c_A}{\partial x} \approx \frac{\Delta c}{\Delta x}$ — градиент концентрации — скорость изменения концентрации по направлению x .

§ 7.2. ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ. ЗАКОН ВАНТ-ГОФФА

Если раствор вещества B в растворителе A привести в контакт с чистым растворителем A через перегородку, которая проницаема для молекул растворителя и непроницаема для молекул растворенного вещества, то растворитель будет переходить сквозь перегородку в раствор, где его химический потенциал μ_A ниже:

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A - \mu_A^* + RT \ln(1 - X_B), \quad (7.2)$$

где μ_A^* — химический потенциал растворителя в чистом виде; X_A , X_B — мольные доли растворителя и растворенного вещества.

Этот процесс получил название *осмоса*, а материалы, сквозь которые проходит растворитель и не проходит растворенное вещество, назвали полупроницаемыми.

Осмозом называют процесс односторонней диффузии растворителя сквозь полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией к раствору с большей концентрацией.

Осмоз можно объяснить тем, что концентрация молекул растворителя в единице объема по одну сторону перегородки больше, чем по другую.

Поток растворителя через полупроницаемую мембрану можно остановить, если к раствору приложить дополнительное давление. Химический потенциал растворителя в растворе связан с давлением p уравнением:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln p, \quad (7.3)$$

из которого следует, что увеличение давления повышает химический потенциал растворителя в растворе и тем самым препятствует диффузии.

оно в виде идеального газа занимало тот же объем, что и в растворе при той же температуре.

Прямая пропорциональность между осмотическим давлением и концентрацией 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. При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше — происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются *изотоническими*. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называют тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим — раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор высасывает растворитель из гипотонического, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя.

Осмотическое давление крови у человека составляет примерно $8,1 \cdot 10^5$ 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 $4,04 \cdot 10^7$ (400 атм), что обеспечивает необходимое для прорастания поглощение воды даже из сравнительно сухой почвы.

В медицинской практике используют гипертонические растворы или марлевые повязки, смоченные гипертоническим раствором NaCl, который в соответствии с закономерностями осмоса всасывает жидкость в себя, что способствует постоянному очищению раны от гноя или устранению отека. Действие слабительных средств — горькой соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — основано также на явлении осмоса. Эти соли плохо всасываются через стенки кишечника, поэтому они создают гипертоническую среду и вызывают поступление в кишечник большого количества воды через его стенки, что приводит к послабляющему действию.

Уравнение (7.5) получено в предположении, что количество частиц в растворе соответствует числу молекул растворенного вещества.

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**.

Для исследования осмоса применяют специальный прибор (рис. 7.1), 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**.

Явление осмоса было описано аббатом Нолле в 1748 г., а в 1877 г. ботаник Пфедфер провел первые непосредственные измерения осмотического давления. Анализируя данные Пфедфера об осмотическом давлении растворов сахара, Я. Вант-Гофф нашел, что свойства разбавленных растворов приближенно описываются уравнением, аналогичным уравнению идеального газа, то есть

$$\pi V = nRT; \quad (7.4)$$

$$\pi = cRT, \quad (7.5)$$

где π — осмотическое давление; $c = n/V$ — молярная концентрация.

Уравнение (7.5) получило название уравнения *Вант-Гоффа*. Уравнение Вант-Гоффа показывает, что осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы

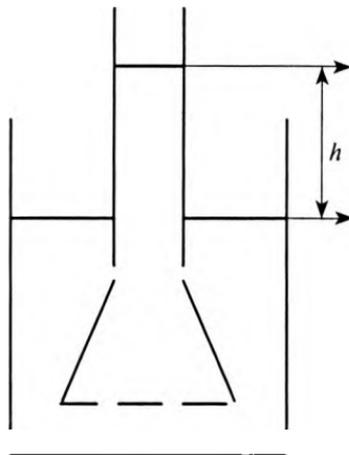


Рис. 7.1. Схематическое изображение прибора для исследования осмоса

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 еще один множитель, так называемый изотонический коэффициент i , определяя его как отношение реального осмотического давления π , рассчитанному по уравнению (7.5):

$$i = \frac{\pi_r}{\pi} \quad (7.6)$$

Для растворов слабых электролитов i равно отношению фактического числа частиц растворенного вещества в растворе к тому числу частиц, которое было бы при отсутствии диссоциации.

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. Другими словами, изотонический коэффициент учитывает число частиц в растворе, способных к самостоятельному движению, — число кинетически активных частиц, концентрация которых очень важна в жизнедеятельности организмов.

Для учета осмотических свойств систем в клинической практике при исследованиях крови используют концентрации кинетически активных частиц, выраженные в единицах осмомолярности и осмомоляльности. Под первой понимают количество подвижных частиц в 1 л, а под второй — в 1 кг растворителя. Количество частиц принято выражать в миллиосмомолях (мОсм).

В заключение отметим, что наряду с осмосом известно явление *обратного осмоса*. Обратный осмос представляет собой, так же как и осмос, процесс прохождения растворителя через полупроницаемую мембрану, то есть перегородку, пропускающую растворитель, но не пропускающую растворенное вещество. Однако в отличие от осмоса процесс идет в обратную сторону — от раствора с большей концентрацией к раствору с меньшей концентрацией и протекает не самопроизвольно, а под влиянием внешнего давления.

Обратный осмос используется в технологиях очистки воды, в том числе для ее опреснения, когда вода продавливается через полупроницаемую мембрану высоким давлением, создаваемым насосом. Основным элементом установки для обратного осмоса является мембрана. В нее поступает исходная вода, а отводятся два потока — очищенная и обессоленная (иначе — переатом) и вода с концентрированными примесями (концентрат), которая сливается.

§ 7.3. Понижение температуры замерзания

Раствор, в отличие от чистой жидкости, замерзает не при постоянной температуре, а в некотором диапазоне температур. Замерзание начинается с образования первичных кристаллов и одновременного понижения температуры; по мере понижения температуры количество кристаллов растет, 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 *понижение температуры замерзания* ΔT_f .

Явление понижения температуры замерзания находит обоснование в рамках принципа Ле Шателье—Брауна. 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, то есть добавить B в жидкую фазу, то согласно принципу Ле Шателье—Брауна 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 жидкий раствор, то есть при плавлении кристаллов. 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

Таблица 7.1. Криоскопические постоянные для некоторых растворителей

| Растворитель | T_f , К | K_f К·кг·моль ⁻¹ | Растворитель | T_f , К | K_f К·кг·моль ⁻¹ |
|----------------------|-----------|----------------------------------|--------------|-----------|----------------------------------|
| Вода | 273,2 | 1,86 | Нитробензол | 278,8 | 6,90 |
| Этиленгликоль, 284 К | 145,8 | 4,71 | Фенол | 313,2 | 7,80 |
| Бензол | 278,9 | 5,10 | Камфора | 451,2 | 40–49 |

при увеличении его концентрации понижалась, что и требовалось обосновать.

Количественное соотношение, характеризующее понижение точки замерзания с увеличением концентрации раствора, имеет вид:

$$\Delta T_f = K_f b_B, \quad (7.7)$$

где b_B — моляльность раствора (количество молей растворенного вещества в 1000 г растворителя); i — изотонический коэффициент, который учитывает так же, как в законе Вант-Гоффа, процессы диссоциации и ассоциации; K_f — криоскопическая постоянная.

Криоскопической постоянной называют величину, численно равную понижению температуры замерзания одномоляльного раствора при условии, что он остается идеальным, а растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует¹.

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. 7.1.

Исследуя температуры замерзания более концентрированных растворов, можно получить данные о коэффициентах активности.

§ 7.4. ПОВЫШЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ РАСТВОРА ТВЕРДОГО НЕЛЕТУЧЕГО ВЕЩЕСТВА В ЖИДКОСТИ

Если растворенное вещество имеет пренебрежимо малое давление пара, давление пара над раствором равно давлению пара растворителя.

¹ Уравнение (7.7) получено для сильно разбавленных растворов, поэтому в определении добавлено указание на идеальность раствора.

Для идеальных растворов давление пара растворителя определяется законом Рауля:

$$p_A = p_A^0 \cdot X_A = p_A^0(1 - X_B), \quad (7.8)$$

где $p_A = p_1$ — парциальное давление пара растворителя; X_A, X_B — мольная доля для 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 при температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению (в обычных условиях это давление $1,0133 \cdot 10^5$ Па = 1 атм). Из закона Рауля (7.8) 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. 7.2). Разность $\Delta T_k = T_1 - T_0$ характеризует повышение температуры кипения раствора. Можно показать, что эта разность подчиняется уравнению:

$$\Delta T_k = iK_3 bB, \quad (7.9)$$

в котором K_3 называется *эбулиоскопической* постоянной. Она численно равна повышению температуры кипения раствора при растворении 1 моля нелетучего вещества в 1000 г растворителя при условии, что

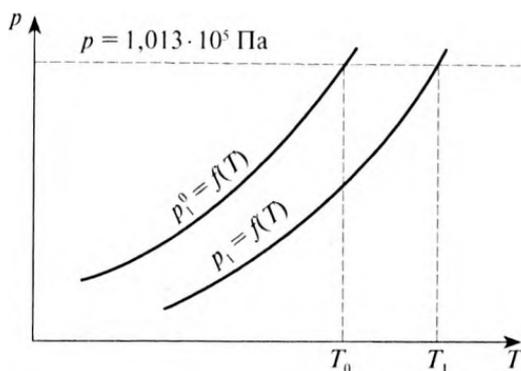


Рис. 7.2. Зависимость давления пара растворителя над чистым растворителем (p_0^0) и над идеальным раствором (p_1) от температуры

Для расчетов соотношения (7.7) или (7.9) преобразовывают с учетом того, что молярность b_B может быть выражена через молекулярный вес растворенного вещества M_B :

$$b_B = \frac{n_B \cdot 1000}{m_A} = \frac{\frac{m_B}{M_B} \cdot 1000}{m_A} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B m_A}. \quad (7.10)$$

После преобразования из (7.7) получают:

$$\Delta T = K_f \frac{m_B \cdot 1000}{M_B m_A}. \quad (7.11)$$

Откуда

$$M_B = K_f \frac{m_B \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_A}. \quad (7.12)$$

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 7.1.

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 (x).

Решение:

$$x = \frac{0,52 \cdot 1}{0,1} = 5,2\%.$$

Расчет молярной массы вещества при использовании эбулиоскопического метода производят по той же формуле (7.12).

Молярную массу растворенного вещества на основе измерений осмотического давления π рассчитывают по уравнению (7.5), предварительно выразив молярную концентрацию c через молярную массу:

$$c = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B \cdot V}. \quad (7.13)$$

Откуда

$$\pi = \frac{m_B}{M_B \cdot V} RT; \quad (7.14)$$

раствор обладает свойствами идеального и растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует.

В уравнении (7.9) присутствует изотонический коэффициент i , который, как и в (7.10), учитывает процессы диссоциации и ассоциации.

Повышение температуры кипения легко обосновать, исходя из принципа Ле Шателье—Брауна. 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—Брауна в системе должны иницироваться 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 понижено, то для достижения равенства давлений раствор необходимо дополнительно нагреть. Отсюда следует — температура кипения раствора повысится.

§ 7.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЯРНОЙ МАССЫ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА КРИОСКОПИЧЕСКИМ, ЭБУЛИОСКОПИЧЕСКИМ И ОСМОТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Коллигативные свойства связаны с молярной концентрацией растворенного вещества уравнениями (7.5), (7.7), (7.9), которые позволяют на основе экспериментальных данных рассчитать 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, так как понижение температуры замерзания легче поддается экспериментальному определению.

Глава 8

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 8.1. 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. Однако 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.

$$M_B = \frac{m_B RT}{\pi \cdot V}. \quad (7.15)$$

Осмотический метод применяют в основном для определения молярной массы высокомолекулярных соединений (ВМС) — белков, полисахаридов и т.д. Для этого достаточно измерить осмотическое давление раствора известной концентрации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 $7,71 \cdot 10^{-4}$ кг уксусной кислоты в $2,6 \cdot 10^{-2}$ кг воды, $\Delta T_f = 0,937$ К, а для раствора, содержащего $6,11 \cdot 10^{-4}$ кг уксусной кислоты в $2,0 \cdot 10^{-2}$ кг бензола, $\Delta T_f = 1,254$ К.
12. Требуется определить изотоническую концентрацию глюкозы. При этом известно, что понижение температуры замерзания сыворотки крови равно 0,52 К. Найденная из опыта величина понижения температуры замерзания раствора глюкозы концентрации 1 мас. доля % равна 0,1 К.

Ответ: 5,2%.

§ 8.2. 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, аспирин с фенацетином, ацетилсалициловую кислоту 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 тимона и ментола эвтектическая смесь состоит из более мелких частиц, 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 глицола и карбамида с такой высокой дисперсностью, что биологическую активность проявило инертное вещество — мочеви́на.

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 °С (температура тела) и не размягчаются при температуре ниже 32 °С. Диаграмма состояния показывает, что указанным требованиям удовлетворяют смеси 40% саломаса и 60% метилстеарата; 80% парафина и 20% метилстеарата.

§ 8.3. 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 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 сохраняются природа и число фаз. При исчезновении старых или появлении новых фаз свойства системы в целом изменяются скачком.

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.

§ 8.4. 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 следующие.

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.

§ 8.5. 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 жидком состоянии и совершенно не смешиваются в твердом состоянии, так что при охлаждении раствора выделяются лишь 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. 8.1. 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 пять областей, в каждой из которых существуют те или иные стабильные фазы. В первой области существует одна жидкая фаза — ненасыщенный раствор. Снизу область ограничивает кривая $t_A^*Et_B^*$, называемая *линией шквалиуса*. Она представляет собой зависимость температуры начала кристаллизации раствора при изменении состава и включает две ветви, каждая из которых для идеальных систем описывается *уравнением Шредера*:

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_B}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (8.1)$$

где для правой ветви ΔH_B ; T_0 — теплота кристаллизации и температура кристаллизации чистого вещества B ; для левой ветви соответственно — вещества A .

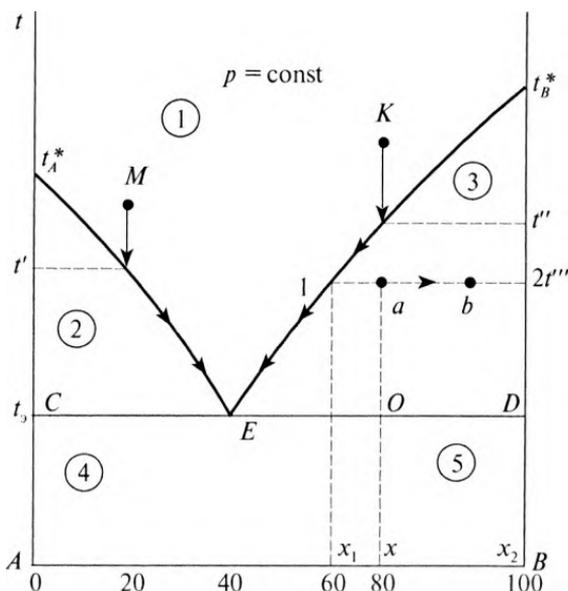


Рис. 8.1. Диаграмма плавления компонентов A и B , нерастворимых в твердом состоянии

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 . 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. 8.1 точке a соответствует состав жидкой фазы — x_1 и твердой — кристаллы B .

Точка пересечения ветвей линии ликвидуса (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*.

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 . Численное соотношение масс фаз в любой из двухфазных

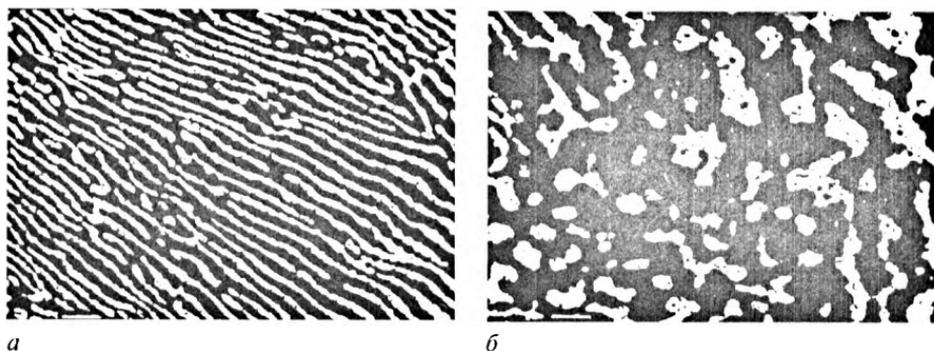


Рис. 8.2. Рисунок соответствует эвтектике из свинца и олова: *a* — нормальная эвтектика; *б* — аномальная эвтектика

Ниже линии солидус в каждой из областей 4 и 5 содержатся две фазы. Одна фаза — кристаллы *A* и вторая — кристаллы *B*; вариантность $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$, 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.

§ 8.6. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ И ВЗАИМНОЙ НЕРАСТВОРИМОСТЬЮ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Диаграмма 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. 8.1). При его монотонном охлаждении до температуры *T'* его свойства будут изменяться монотонно: температура будет линейно уменьшаться (рис. 8.3, *a*). Согласно принципу непрерывности если сохраняются природа и число фаз, то свойства системы с монотонным изменением параметров изменяются монотонно, а то, что число и природа фаз сохраняются, нам подсказывает тот факт, что

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:

$$\frac{m_B}{m_{\text{раствора}}} = \frac{1-a}{a-2t'''} \quad (8.2)$$

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 с помощью принципа Ле Шателье (см. гл. 7). Наиболее низкая температура кристаллизации — эвтектическая температура, ей соответствует состав 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. Однако ее свойства существенно отличаются от свойств других смесей и свойств, компонентов, образующих эвтектику (рис. 8.2).

Вариантность системы. В области 1 существует одна жидкая фаза, число компонентов — два, и вариантность системы равна $C = K - \Phi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$.

Вдоль линии ликвидуса и в области под нею (области 2, 3) вплоть до эвтектической температуры имеются две фазы — кристаллы чистого вещества и жидкий насыщенный раствор. Поскольку $C = K - \Phi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$, система моновариантна. Если указать одну из переменных — температуру или состав жидкой фазы, то другую переменную можно найти на линии ликвидуса.

В эвтектической точке $C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ система инвариантна. Существуют при данном давлении только одна температура и один состав раствора, при которых три фазы могут находиться в равновесии.

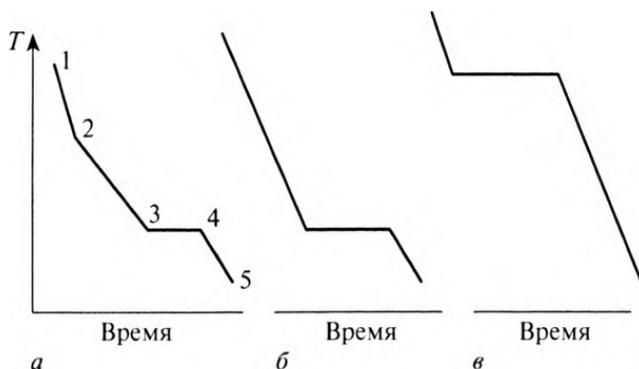


Рис. 8.3. Кривые охлаждения расплавов неэвтектического (*a*) и эвтектического (*б*) состава и кривая охлаждения расплава чистого вещества (*в*)¹

при движении от точки *K* до температуры t'' на диаграмме состояния не встречается каких-либо линий. При температуре t'' достигается линия $t_A^* E t_B^*$, а это значит, что наряду с жидкой фазой здесь появляется еще одна фаза. Любая линия является геометрическим образом, отражающим сосуществование фаз. Линия $t_A^* E t_B^*$ — линия ликвидуса, 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*.

Изменение числа фаз в системе, согласно принципу непрерывности, нарушит монотонность изменения ее свойств, что проявится на кривой охлаждения в виде излома (точка 2 на рис. 8.3, *a*). Характер излома можно предсказать, если принять во внимание особенности фазового перехода, сопровождающего излом. Образование кристаллов

¹ В некоторых случаях на кривых охлаждения после перехода линии ликвидуса вместо областей с пониженной скоростью охлаждения образуются максимумы. Предполагают, что при приближении к линии ликвидуса в жидкости образуются микрообъемы — кластеры, появление которых предшествует началу процессов образования и роста кристаллов новой фазы. Скачкообразный характер кристаллизационного процесса в значимом объеме жидкости сопровождается активным выделением тепла сразу же после перехода линии ликвидуса.

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 (см. гл. 7), приводит к понижению температуры начала кристаллизации. В результате угол наклона кривой охлаждения после излома уменьшится.

Охлаждение системы от температуры t'' до t_3 не связано с пересечением линий на фазовой диаграмме, что свидетельствует о сохранении числа и природы фаз, а стало быть, свойства системы в 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. 8.2 $X_3 = 40\%$). Состав фаз при любой температуре T этого интервала может быть найден по точкам пересечения изотермы T с линией ликвидуса 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 образования новой поверхности, а следовательно — новой энергии, тогда для роста уже существующих кристаллов энергия не нужна. Поэтому рост массы твердой фазы на температурном интервале от t'' до t_3 связан главным образом с ростом размера первичных кристаллов. Соотношение масс фаз при любой температуре рассчитывают по правилу рычага. Например, для температуры $2t'''$ его можно рассчитать по уравнению:

$$\frac{m_{\text{р-ра}}}{m_B} = \frac{a - 2t'''}{a - 1}. \quad (8.3)$$

Эвтектическая температура t_3 соответствует линии CED на фазовой диаграмме, следовательно, ее достижение изменит число 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 складывается 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

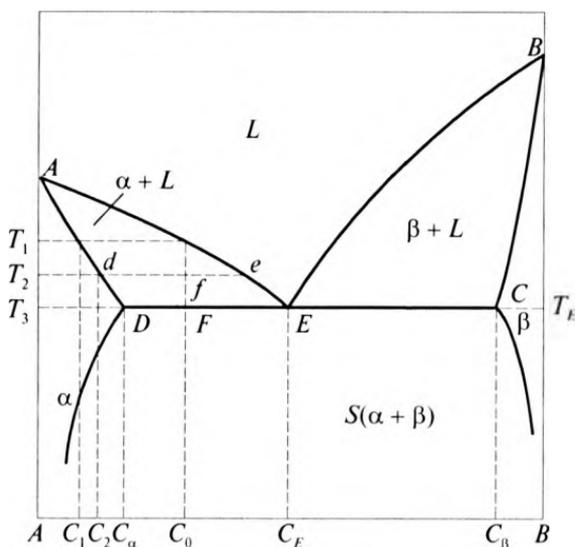


Рис. 8.4. Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком виде и ограниченной растворимостью в твердом состоянии

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. 8.4).

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 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 твердых α -раствора и β -раствора). Область жидкого раствора и твердого α -раствора: ($L + \alpha$); область жидкого раствора и твердого β -раствора:

имеет в составе структурные составляющие: первичные кристаллы B и эвтектику. Относительные массы структурных составляющих можно определить по правилу рычага:

$$\frac{m_f}{m_B} = \frac{OD}{EO}, \quad (8.4)$$

где m_f 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. 8.3, *a*), характер которого можно предсказать из анализа фазового перехода. Кристаллизация расплава эвтектического состава сопровождается выделением 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. 8.3, *a*). После завершения фазового перехода «жидкое–твердое» теплота кристаллизации перестанет поступать в систему и температура системы будет монотонно уменьшаться (участок 4–5 на рис. 8.3, *a*).

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_B^* — для чистых веществ и t_3 — 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. 8.3, *б, в*).

§ 8.7. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ 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

($T_1 + \beta$) 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.

§ 8.8. 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 одинаковый 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 (см. рис. 8.4). 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, образующиеся 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 раствора C_0 предельной растворимости C_a компонента B в α -фазе.

Соотношение масс твердой и жидкой фаз для некоторой температуры T в интервале кристаллизации ($T_1 > T > T_2$) определяется правилом

рычага. Например, для температуры T_2 это правило дает следующий результат:

$$\frac{m_{\text{тврд}}}{m_{\text{жид}}} = \frac{fe}{df}, \quad (8.5)$$

где $m_{\text{тврд}}$ и $m_{\text{жид}}$ — масса твердой и жидкой фазы соответственно.

На рис. 8.4 видно, что при концентрации исходного расплава от 0 до C_α в результате затвердевания образуется однофазный твердый раствор. Если $C_0 > C_\alpha$, 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_α , то есть 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_α и раствор компонента A в B состава C_β .

Отметим, что «первичный» и «вторичный» твердые растворы являются одной фазой, следовательно, при эвтектической температуре возникает 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:

$$\frac{m_E}{m_\alpha} = \frac{FD}{EF}, \quad (8.6)$$

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 обладает чисто эвтектической микроструктурой. Соотношение между массами α - и β -фаз в эвтектике выражается формулой:

$$\frac{m_\alpha}{m_\beta} = \frac{EC}{ED}, \quad (8.7)$$

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

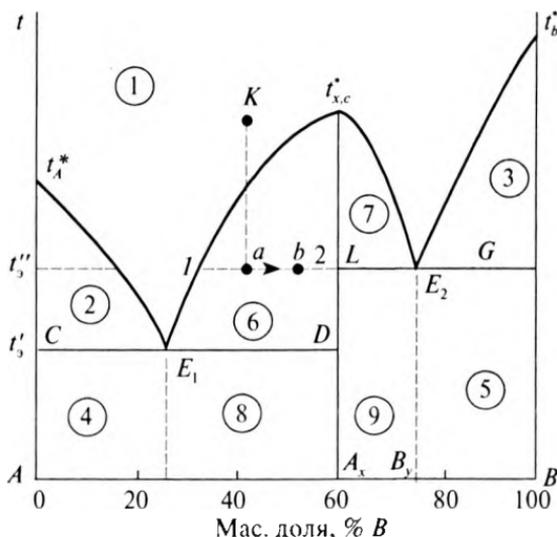


Рис. 8.5. Диаграмма состояния бинарной системы с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

максимум, характеризующий температуру плавления чистого химического соединения $t_{x.c}^*$. Кривая $E_1 t_{x.c}^* E_2$ выражает зависимость температуры начала кристаллизации химического соединения от состава расплава, и точки на этой кривой характеризуют системы, состоящие из кристаллов химического соединения и расплава A и B . Линия ликвидуса $t_A^* E_1 t_{x.c}^* E_2 t_B^*$ имеет сложную форму. На диаграмме представлены 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 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,

диффузионных процессов не успевают пройти, то наблюдается 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.

§ 8.9. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ С НЕОГРАНИЧЕННОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ, КОТОРЫЕ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ 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 на рис. 8.5, то говорят, что это соединение плавится конгруэнтно. Плавление называют *конгруэнтным* (от лат. *congruentes* — совпадающий), если состав жидкости совпадает с составом твердого соединения. Диаграмма состояния таких систем похожа на две помещенные рядом диаграммы уже рассмотренного типа (см. рис. 8.1). Есть и отличия, кривая ликвидуса имеет горизонтальную касательную (то есть нулевой наклон) в точке плавления конгруэнтно плавящегося соединения A_1B_1 , тогда как в точках плавления чистых компонентов наклон не равен нулю. Это означает, что если в системе A - B существует конгруэнтно плавящееся соединение A_1B_1 , 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

охлаждаемого, 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 изоثرмы с линией ликвидуса (для состояния a — точка 1). Далее процесс кристаллизации протекает аналогично рассмотренному выше (см. раздел 8.4) с единственным отличием, заключающимся в составе эвтектики. Если при кристаллизации не взаимодействующих 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 :

$$\frac{m_{\text{х.с}}}{m_{\text{р-ва}}} = \frac{1-a}{2-a}. \quad (8.8)$$

Если бы кристаллизации подвергалась система с большим содержанием компонента B , 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.

§ 8.10. 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. 8.6). Две линии диаграммы дают состав жидких (верхняя линия — ликвидуса) и твердых (нижняя линия — солидуса) растворов, находящихся в равновесии. Линия ликвидуса выражает зависимость температуры начала кристаллизации расплава от его состава. Выше

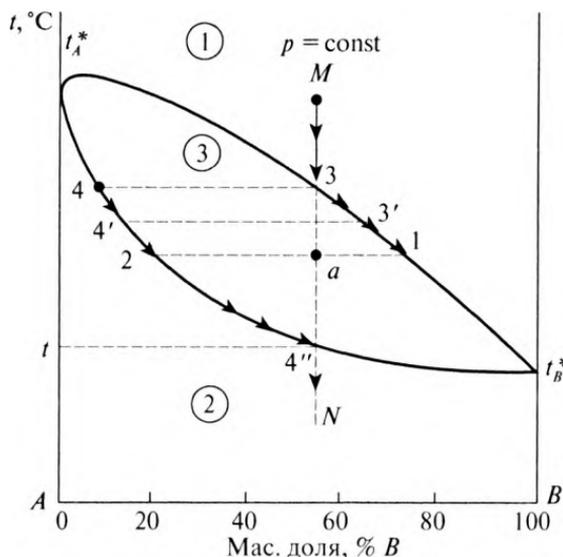


Рис. 8.6. Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

линии ликвидуса плоскость 1, отражающая состояния ненасыщенного однофазного раствора.

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_A^* и t_B^* , соответствующих температурам плавления чистых компонентов *A* и *B*. Поле 3 внутри «сигары» соответствует двухфазным состояниям, в которых сосуществуют твердый и жидкий растворы. Состав растворов определяется точками пересечения 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 (см. рис. 8.6). При анализе сигарообразных диаграмм полезно помнить, что жидкая фаза богаче тем компонентом смеси, который имеет более низкую температуру плавления.

Вариантность системы. Выше линии ликвидуса плоскость 1, однофазный раствор; вариантность системы равна двум ($C = 2 - 1 + 1 = 2$). Поле 3 внутри «сигары» соответствует двухфазным состояниям, здесь вариантность равна единице ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

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 рассчитывают по правилу рычага. Например, для состояния a соотношение масс определяется уравнением:

$$\frac{m_{\text{т.р}}}{m_{\text{ж.р}}} = \frac{1-a}{2-a}, \quad (8.9)$$

где $m_{\text{ж.р}}$, $m_{\text{т.р}}$ — массы жидкого и твердого раствора соответственно.

§ 8.12. 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 критической¹ температурой растворения;
- 2) жидкости с нижней критической температурой растворения;

¹ Вообще говоря, правильнее было бы: с верхней температурой равных составов, поскольку под критической температурой обычно понимают температуру, при которой исчезает различие между фазами.

8.11. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСТВОРА ИЗ КОМПОНЕНТОВ, НЕОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ ДРУГ В ДРУГЕ В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ ВИДЕ

Феноменологию кристаллизации рассмотрим на примере охлаждения расплава, содержащего 55% компонента *B* (точка *M* на рис. 8.6). При медленном охлаждении расплава кристаллизация начнется с выделения первичных кристаллов твердого раствора при температуре, соответствующей точке 3. На фазовой диаграмме при этой температуре достигается линия сосуществования фаз, число фаз в системе изменится, а в ее свойствах происходит скачок (принцип непрерывности), поэтому на кривой охлаждения должен появиться излом (на рис. 8.7 точка 2). Характер излома следует из особенностей фазового перехода. Первичные кристаллы имеют состав, отличный от валового, и их выделение 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 равновесными при одной температуре, становятся неравновесными при другой. Равновесный состав жидкого раствора меняется по линии ликвидуса (точки 3, 3', 1 на рис. 8.6), а твердого — по линии солидуса (точки 4, 4', 2). Для обеспечения равновесного охлаждения 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

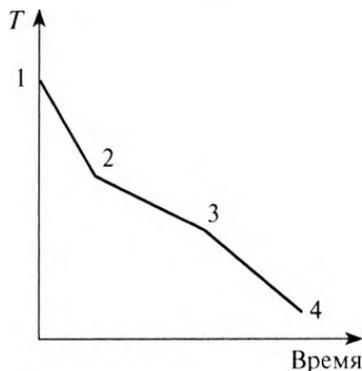


Рис. 8.7. Кривая охлаждения расплава, компоненты которого образуют непрерывный ряд твердых растворов

новых порций оно возрастает и одновременно уменьшается количество раствора с концентрацией $X_B = X_1$. Соотношение масс фаз рассчитывают по правилу рычага. Например, система с валовым составом N , при температуре t характеризуется отношением масс:

$$\frac{m_{x_2}}{m_{x_1}} = \frac{1 - N}{2 - N}, \quad (8.10)$$

где m_{x_1} , m_{x_2} — массы растворов с концентрацией X_1 и X_2 соответственно.

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 $X_B > X_1$. 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 растёт и область гетерогенного состояния уменьшается (при температуре t' она определяется от X_3 до X_4). Температура, выше которой наступает неограниченная взаимная растворимость компонентов, получила название *верхней критической температуры растворения* $t_{кр}^n$ (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 ($C = 2 - 1 + 1 = 2$), то есть 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 ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), то есть 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

В жидкости с нижней и верхней критическими температурами растворения;

4) жидкости без критических температур растворения.

Изучение взаимной растворимости проводят с помощью T - X -диаграмм при $p = \text{const}$. Диаграммы позволяют определить составы лекарственных форм, не расслаивающихся при хранении.

Ограниченно растворимые жидкости с верхней критической температурой растворения (фенол-вода, анилин-вода), рис. 8.8, а. 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 (см. рис. 8.8, 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 верхними 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

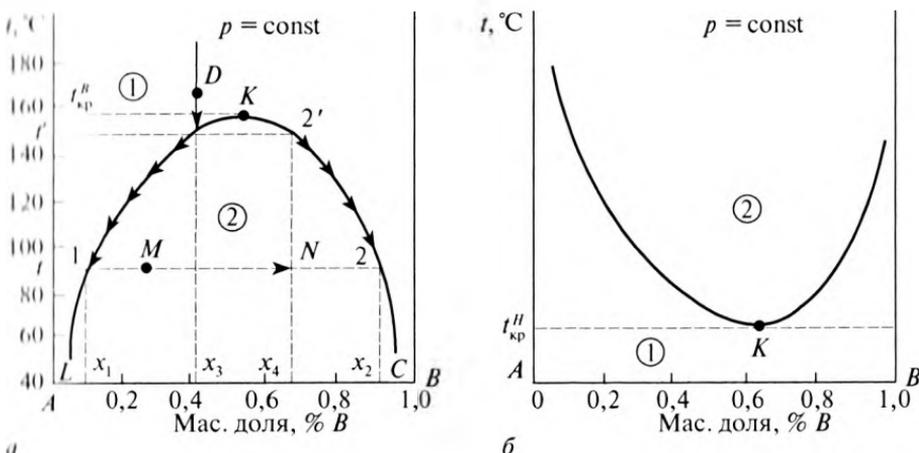


Рис. 8.8. Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей с критической температурой растворения: а — верхней; б — нижней

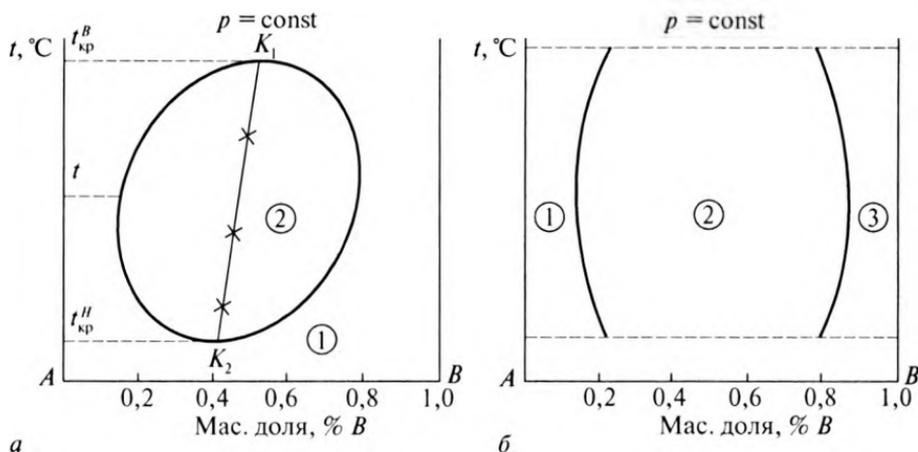


Рис. 8.9. Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей: *a* — с верхней и нижней температурами растворения; *б* — без критических температур растворения

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 (см. рис. 8.9, б). Смысл полей, линий, точек и феноменология описания процессов гетерогенизации и гомогенизации аналогичны примерам, рассмотренным для первого типа диаграмм.

§ 8.13. 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

переходя точку M до пересечения с кривыми растворимости. Точка I характеризует состав насыщенного раствора анилина в воде ($X_B = 0,1$), точка J — воды в анилине ($X_B = 0,95$). Будем далее первый слой называть водным слоем, а второй — анилиновым.

При изотермическом изменении валового состава, что соответствует перемещению фигуративной точки M в N , в системе увеличивается масса анилинового слоя и уменьшается водного. Полезно запомнить: 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 $X_B = X_3$, обозначенного точкой D . При его охлаждении до температуры t' образуется анилиновый слой раствора с составом $X_B = X_4$ (точка D'), который обогащен анилином по сравнению с водным слоем. Следовательно, водный слой при дальнейшем охлаждении обогащается водой и его состав меняется по кривой LK , а состав анилинового слоя — по кривой KC вниз по направлению стрелок на рис. 8.8, *a*.

Ограниченно растворимые жидкости с нижней критической температурой растворения (триэтиламин–вода, диэтиламин–вода), рис. 8.8, б. У жидкостей данного типа взаимная растворимость компонентов A и B растет с уменьшением температуры и чуть ниже критической температуры растворения $t_{кр}^H$ наступает неограниченная растворимость (см. рис. 8.8, 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), рис. 8.9, а. У жидкостей этого типа наименьшая взаимная растворимость при температуре t (см. рис. 8.9, а), затем растворимость растет и при увеличении и при уменьшении температуры. Для них характерны две критические температуры. Выше $t_{кр}^B$ и ниже $t_{кр}^H$ 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), рис. 8.9, б. Примером жидкостей данного типа может быть смесь этилового эфира с водой. При температуре $-3,8^\circ\text{C}$

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 (см. гл. 4) образуются из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению и химическому составу (бензол—толуол, дибромэтилен—дибромпропилен и др.). Парциальное давление насыщенного пара любого их компонента и общее давление пара над раствором в соответствии с законом Рауля (см. § 4.4) линейно зависят от состава раствора (рис. 8.10).

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 A) $p_A = p_A^*$; при $X_A = 0$ (чистый компонент B) $p_A = 0$. Зависимость общего давления над раствором от его состава согласно закону Рауля выражается уравнением:

$$p = p_A + p_B = p_A^* X_A + p_B^* X_B. \quad (8.11)$$

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

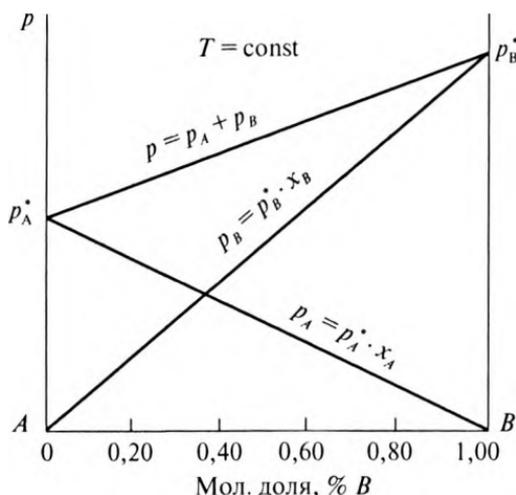


Рис. 8.10. Зависимость общего и парциального давления пара идеального бинарного раствора от состава

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 (8.11) и закону Дальтона:

$$p = p_A + p_B = p x_A + p x_B, \quad (8.12)$$

где X_i и x_i — мольная доля i -го компонента в жидкой и паровой фазах соответственно.

Приравнивая (8.11) и (8.12), получим:

$$\left(\frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{пар}} = \left(\frac{X_A}{X_B} \right) \frac{p_A^*}{p_B^*}. \quad (8.13)$$

Уравнение (8.13) 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 в раствор понижает его температуру кипения.

§ 8.14. ДИАГРАММА КИПЕНИЯ ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

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. 8.11).

Диаграммы кипения имеют вид (сигарообразный), подобный диаграммам состояния бинарных систем, компоненты которых смешиваются неограниченно в твердом и жидком виде (см. рис. 8.6). Причина очевидна. Диаграмма кипения также отражает бинарную систему, компоненты которой неограниченно смешиваются в двух агрегатных состояниях.

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 (8.11) и закону Дальтона:

$$p = p_A + p_B = p x_A + p x_B, \quad (8.12)$$

где X_i и x_i — мольная доля i -го компонента в жидкой и паровой фазах соответственно.

Приравнивая (8.11) и (8.12), получим:

$$\left(\frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{пар}} = \left(\frac{X_A}{X_B} \right) \frac{p_A^*}{p_B^*}. \quad (8.13)$$

Уравнение (8.13) 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 в раствор понижает его температуру кипения.**

§ 8.14. ДИАГРАММА КИПЕНИЯ ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

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. 8.11).

Диаграммы кипения имеют вид (сигарообразный), подобный диаграммам состояния бинарных систем, компоненты которых смешиваются неограниченно в твердом и жидком виде (см. рис. 8.6). Причина очевидна. Диаграмма кипения также отражает бинарную систему, компоненты которой неограниченно смешиваются в двух агрегатных состояниях.

Диаграмма кипения, так же как и диаграмма на рис. 8.6, 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 — область существования пара; поле 2 — область существования жидкости. Поле 3 характеризует двухфазные состояния системы (пар и жидкость). 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 черту (горизонталь) и изотерму. Тогда точка пересечения изотермы с линией пара даст состав паровой фазы, а точка пересечения изотермы с линией жидкости — состав жидкого раствора. На рис. 8.11 пар оказывается обогащенным компонентом *B*, как и предсказывает первый закон Гиббса — Коновалова. Соотношение масс фаз рассчитывают на основе правила рычага. Например, для точки *a*:

$$\frac{m_{\text{пара}}}{m_{\text{жидкости}}} = \frac{1-a}{2-a}, \quad (8.14)$$

Помимо этого, надо помнить, что при изотермическом изменении валового состава растет масса того компонента, в сторону которого сдвигается фигуративная точка.

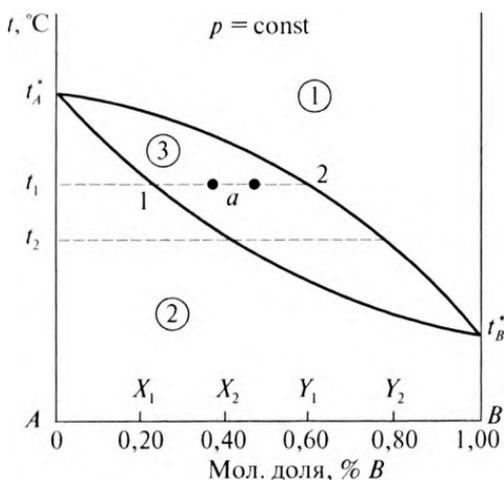


Рис. 8.11. Диаграмма кипения идеального бинарного раствора

T - x -диаграммы строят по найденным в эксперименте температурам кипения растворов разного состава, используя уравнение (8.13) и условие теплового равновесия фаз.

Вариантность системы. Поле 1 — область существования пара; поле 2 — область существования жидкости. В этих областях система однофазна и имеет по две степени свободы ($C = 2 - 1 + 1 = 2$), то есть для однозначного описания состояния требуется минимум два параметра, или с точки зрения другого понимания числа степеней свободы 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 ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

§ 8.15. ИСПАРЕНИЕ ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Феноменологию испарения жидкости рассмотрим на примере раствора с концентрацией $X_B = 0,5$ (рис. 8.12, точка M).

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 B ($X_B = 0,92$). В процессе кипения оставшаяся жидкость обогащается компонентом A и ее температура кипения повышается (t_2, t_3, t_4). При каждой температуре кипения последующая порция пара содержит меньше компонента B , чем предыдущая, $X_B''' < X_B'' < X_B' < X_B$. По мере кипения жидкость испаряется и ее

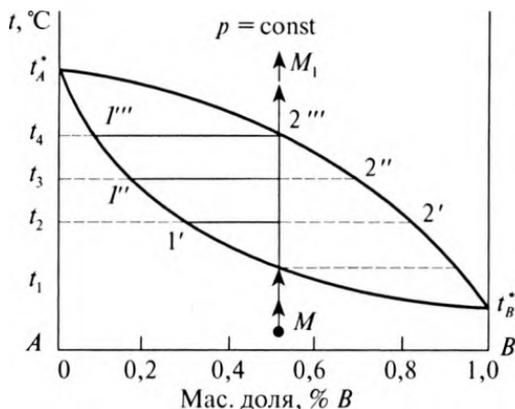


Рис. 8.12. Анализ диаграммы кипения идеальной бинарной системы

Диаграмма кипения, так же как и диаграмма на рис. 8.6, 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 — область существования пара; поле 2 — область существования жидкости. Поле 3 характеризует двухфазные состояния системы (пар и жидкость). 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. 8.11 пар оказывается обогащенным компонентом B , как и предсказывает первый закон Лебеса—Коновалова. Соотношение масс фаз рассчитывают на основе принципа рычага. Например, для точки a :

$$\frac{m_{\text{пара}}}{m_{\text{жидкости}}} = \frac{1-a}{2-a}, \quad (8.14)$$

Полезно запомнить, что при изотермическом изменении валового состава растет масса того компонента, в сторону которого сдвигается фигуративная точка.

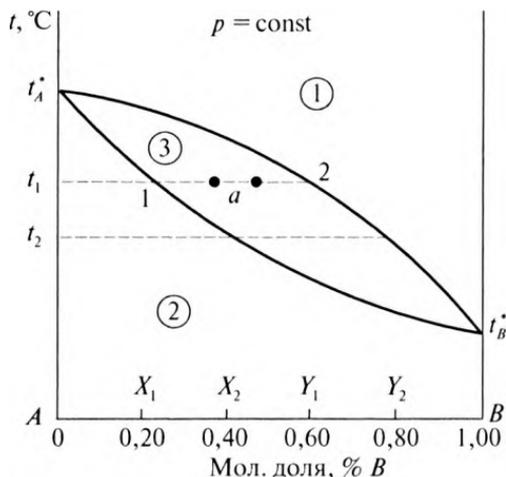


Рис. 8.11. Диаграмма кипения идеального бинарного раствора

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.

§ 8.17. ЖИДКОСТИ С ОТКЛОНЕНИЯМИ ОТ ЗАКОНА РАУЛЯ. ВТОРОЙ ЗАКОН ГИББСА–КОНОВАЛОВА. ЗАКОН ВРЕВСКОГО

Большинство растворов проявляют отклонения от закона Рауля, которые могут быть как положительными, так и отрицательными (см. § 4.7). Для большинства растворов характерны положительные отклонения (ацетон–бензол, ацетон–вода, бензол — тетрахлорид углерода и др.). Значительно реже встречаются растворы с отрицательными отклонениями (например, эфир–хлороформ). На рис. 8.14 представлены T – X -диаграммы систем с отклонениями от закона Рауля. Рис. 8.14, *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. 8.14, *б*) все наоборот: давление ниже, температура кипения выше, как следствие — выгиб вверх.

Физический смысл полей, линий, точек и правила чтения диаграмм аналогичен рассмотренному выше.

Некоторые системы имеют отклонения от закона Рауля, вызывающие появление точек экстремумов на кривой зависимости общего давления от состава, как, например, это происходит в системе ацетон–хлороформ (рис. 8.15) или в системе ацетон–сероуглерод (рис. 8.16). Точкам экстремумов, в которых пересекаются линии пара и жидкости, соответствуют растворы, получившие название *азеотропных смесей*. Образование азеотропов наблюдается не только в системах со значительными отклонениями от закона Рауля (см. рис. 8.15, 8.16), но и у смесей с незначительными отклонениями, когда компоненты раствора имеют почти одинаковое давление пара ($p_A^* = p_B^*$). Незначительные отклонения от идеальности приводят к появлению экстремума, лежащего в средней части диаграммы. Чем больше различие между p_A^*

значительно уменьшается. Согласно правилу рычага пунктирные отрезки и изомеры внутри двухфазной области характеризуют массу жидкой фазы, а сплошные — массу паровой фазы. При температуре t_d состав паровой фазы становится равным составу исходной жидкости, то есть вся жидкость испаряется. При дальнейшем нагревании происходит нагрев паровой фазы, что соответствует перемещению фигуративной точки вверх (точка M_1).

§ 8.16. P - X -ДИАГРАММА ВЗАИМНО РАСТВОРИМЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Наряду с диаграммами кипения для анализа бинарных систем используют p - X -диаграммы: зависимости общего давления от состава раствора. На рис. 8.13 представлена такая диаграмма для системы бензол—толуол. Верхняя линия называется линией жидкости. Она представляет собой зависимость общего давления насыщенного пара над раствором от его состава (то же, что на рис. 8.10). 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,

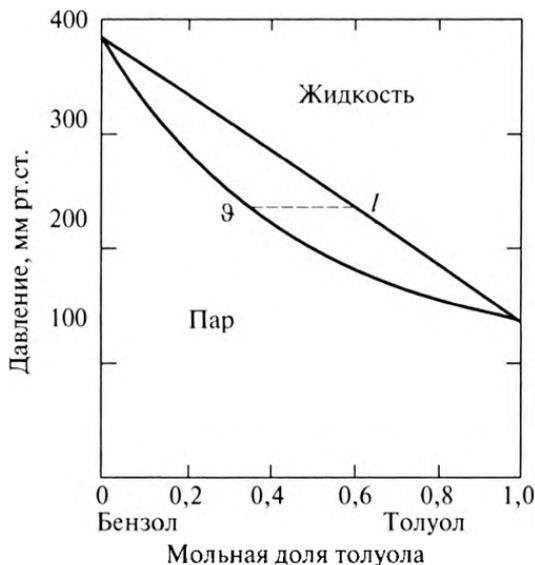


Рис. 8.13. p - X -диаграмма системы бензол—толуол при 60 °С

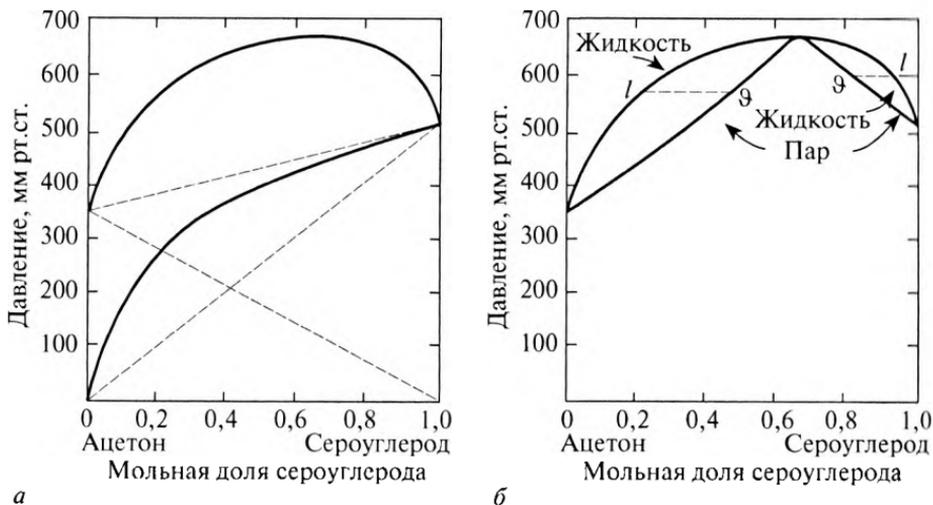


Рис. 8.16. Зависимость парциального и общего давления от концентрации (а) и p - X -диаграмма (б) системы ацетон—сероуглерод. Пунктиром показаны значения парциальных давлений и общего давления, рассчитанные по закону Рауля

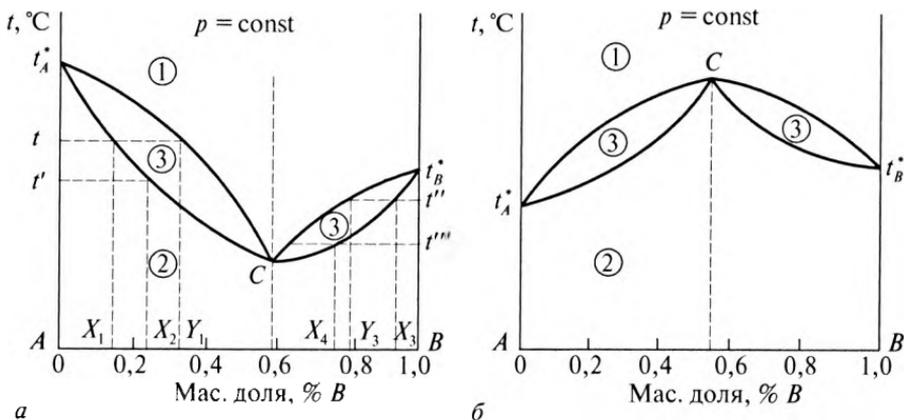


Рис. 8.17. Диаграммы кипения растворов с положительным (а) и отрицательным (б) отклонением от закона Рауля

Экстремумам на p - X -диаграммах соответствуют экстремумы на диаграммах кипения (рис. 8.17). 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.

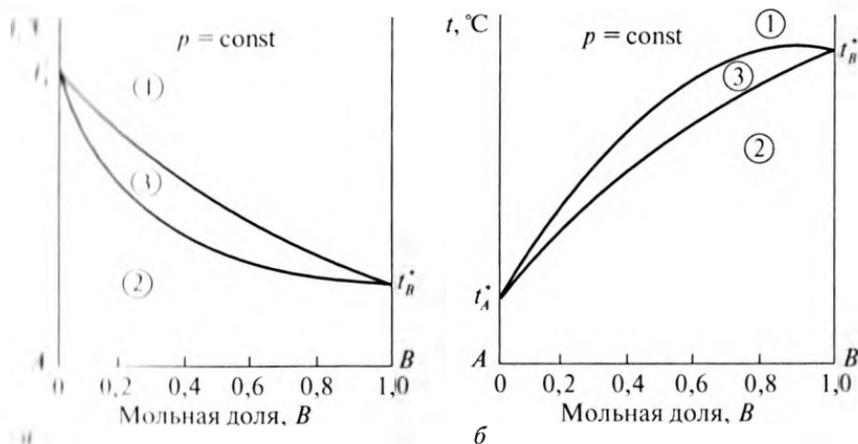


Рис. 8.14. Диаграмма состояния бинарной системы с положительными (а) и отрицательными (б) отклонениями от закона Рауля

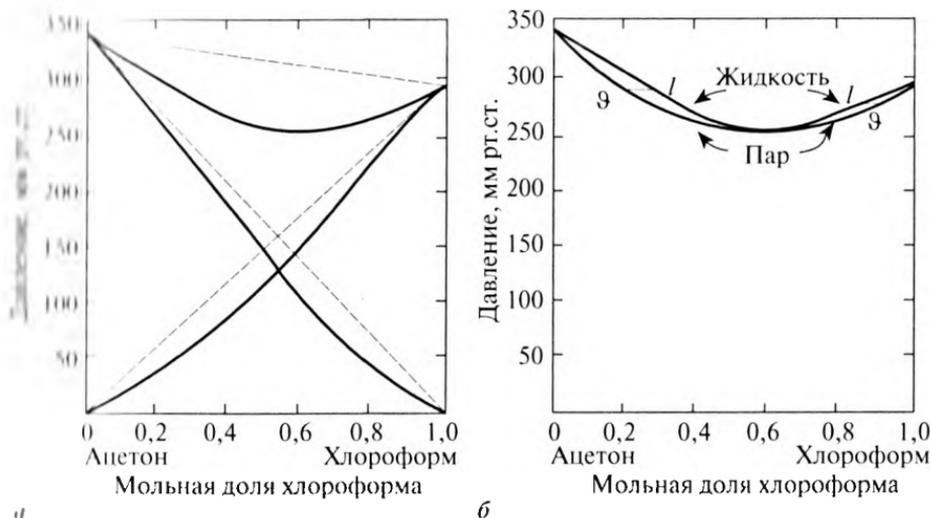


Рис. 8.15. Зависимость парциального и общего давления от концентрации (а) и p - V диаграмма (б) системы ацетон-хлороформ. Пунктиром показаны значения парциальных давлений и общего давления, рассчитанные по закону Рауля

и p_B^* , 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.

Ненасыщенные 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. Это дополнительно свидетельствует, 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 и внешнего 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.

§ 8.18. 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 сохраняется постоянным при любых соотношениях жидкостей.

$$p = p_A^* + p_B^*. \quad (8.15)$$

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:

$$x_A(p) = \frac{P_A^*}{P_A^* + P_B^*}; \quad (8.16)$$

$$x_B(p) = \frac{P_B^*}{P_A^* + P_B^*}. \quad (8.17)$$

Диаграмма кипения для двух несмешивающихся жидкостей представлена на рис. 8.18. 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. 8.1). Причина очевидна. Диаграмма кипения (см. рис. 8.18) 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.

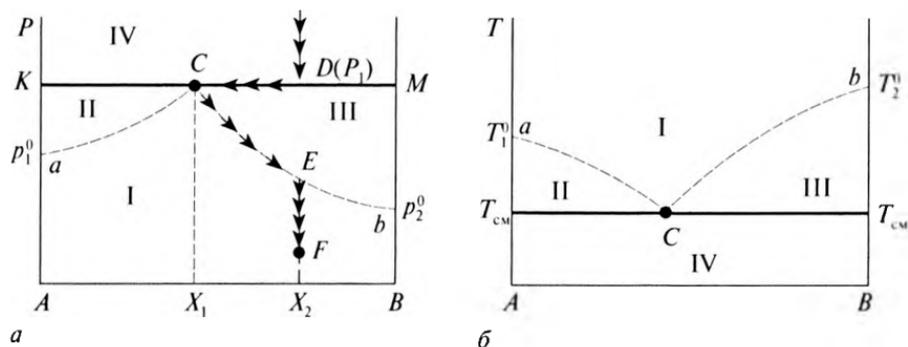


Рис. 8.18. Диаграмма состояния двух несмешивающихся жидкостей при $p = \text{const}$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
6. Для раствора, T – X -диаграмма которого изображена на рис. 8.12, требуется определить, какой состав будут иметь первичные капельки раствора при конденсации пара с содержанием компонента B , равном 0,8.

Ответ: $X = 0,3$.

7. Для раствора T – X , диаграмма которого представлена на рис. 8.17, б, требуется определить, какого компонента станет больше в азеотропном растворе при повышении давления.

Ответ: компонента A .

Глава 9

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 9.1. 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^I и воде μ_i^{II} .

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}. \quad (9.1)$$

Химический потенциал i -го компонента в растворе описывается уравнением (см. § 5.4):

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i. \quad (9.2)$$

Подставив это уравнение в (9.1), получим:

$$\mu_i^* + RT \ln a_i^I = \mu_i^{*II} + RT \ln a_i^{II}. \quad (9.3)$$

Здесь a_i^I и a_i^{II} — активности йода в четыреххлористом углероде и воде соответственно.

Перепишем (9.3) в экспоненциальной форме:

$$\ln \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{\mu_i^{*II} - \mu_i^*}{RT}; \quad (9.4)$$

$$\frac{a_i^I}{a_i^{II}} = e^{\frac{\mu_i^{II} - \mu_i^I}{RT}}. \quad (9.5)$$

Правая часть (9.5) 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.**

$$K^0 = \frac{a_i^I}{a_i^{II}}. \quad (9.6)$$

Вывод (9.6) 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 :

$$K^0 = \frac{a_i^I}{a_i^{II}} = \frac{f_i^I X_i^I}{f_i^{II} X_i^{II}} = \frac{f_i^I}{f_i^{II}} D, \quad (9.7)$$

где D — коэффициент распределения.

Коэффициент распределения D меняется с изменением концентрации распределяемого вещества, поскольку с изменением концентрации изменяются коэффициенты активности. При $X \rightarrow 0$ $f_i \rightarrow 1$ и из (9.7) следует:

$$D = \frac{X_i^I}{X_i^{II}}. \quad (9.8)$$

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 (см. гл. 10) и распределительная хроматография (см. гл. 23).

Для практических целей часто пользуются значением аналитического коэффициента распределения D^* , которым называют отношение определяемой анализом общей концентрации извлекаемого вещества (в виде всех его соединений) в органической фазе к общей аналитической его концентрации в водной фазе при равновесии.

§ 9.2. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Тройные системы согласно правилу фаз имеют вариантность:

$$C = 3 - \Phi + 2, \quad (9.9)$$

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

$$C = 3 - \Phi + 0 \quad (9.10)$$

и систему можно представить двумерной диаграммой. В качестве геометрической фигуры на плоскости обычно выбирают равносторонний треугольник — *концентрационный треугольник* (рис. 9.1). 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, наоборот, б) 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. 9.1, то есть $Ma + Mb + Mc = Bd$.
2. Сумма трех отрезков Ca_1 , Bc_1 , Ab_1 , отсекаемых на сторонах 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 , то есть $Ca_1 + Bc_1 + Ab_1 = AB$.

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

ного 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 . На рис. 9.1 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 Ba_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 Ba_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. 9.2), в произвольных точках x, y восстанавливают перпендикуляры, на которых в определенном масштабе откладывают отрезки xx_1 и yy_1 ,

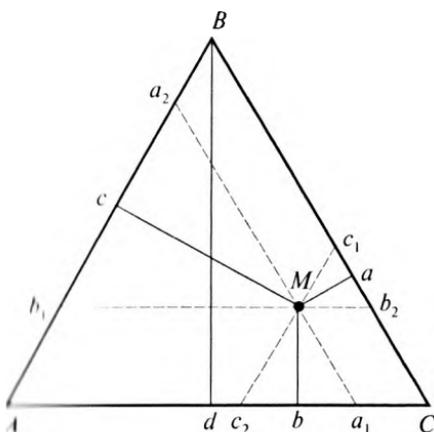


Рис. 9.1. Концентрационный треугольник трехкомпонентной смеси

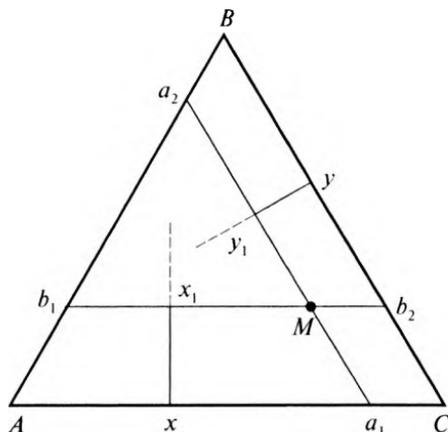


Рис. 9.2. Нанесение состава на концентрационный треугольник с помощью перпендикуляров

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 $A-B$ (см. рис. 9.2), 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 $1 - (A + B)$.

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. 9.3), 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 (см. рис. 9.3) 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, но 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.

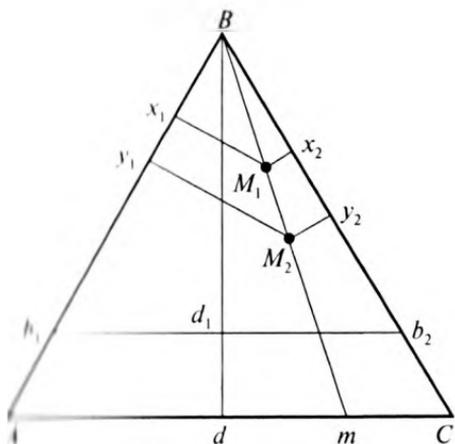


Рис. 9.3. Концентрационный треугольник трехкомпонентных смесей

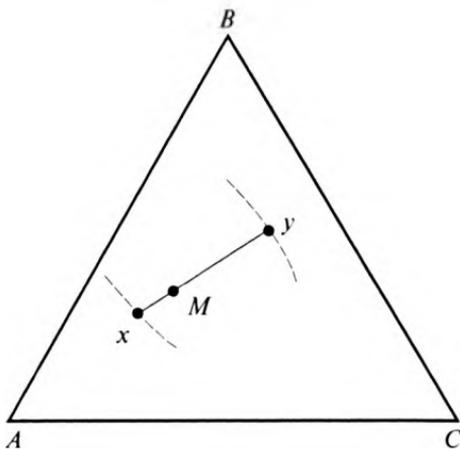


Рис. 9.4. Правило рычага на концентрационном треугольнике

В частности, в соединениях высоты Bd (см. рис. 9.3) 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. 9.4). 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:

$$\frac{m_x}{m_y} = \frac{My}{Mx}, \quad (9.11)$$

где m_x , m_y — масса фазы с составом x и масса фазы с составом y соответственно.

§ 9.3. 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. 9.5.



Рис. 9.5. Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы

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. 9.5 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 xyz . Например, если общий состав представлен точкой на линии ab , то составы 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 xu и zu , определяют экспериментально. По мере до-

добавления кислоты две фазы становятся все более близкими по составу, а линия связи — короче. В конце концов, когда состав обоих растворов становится одинаковым, линия связи стягивается в точку u . Точка u 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 xyz , 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 xyz , а состав второй фазы — из точки пресечения другого конца линии связи с линией xyz . Например, если одна фаза в двухфазной системе содержит 5% воды, то состав этой фазы изображается точкой a , а состав другой фазы — точкой b .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
8. Водный раствор янтарной кислоты концентрацией $5,98 \cdot 10^{-2}$ моль/л находится при температуре 298 К в равновесии с эфирным раствором концентрацией $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Требуется определить, какова концентрация янтарной кислоты в водном растворе, равновесном с эфирным раствором, содержащим $8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л этой кислоты при 298 К.
Ответ: $4,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Глава 10

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 посвящена настоящая глава.

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 рассмотрены в главе 8, феноменологию процессов разделения и очистки предстоит рассмотреть ниже.

§ 10.1. 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

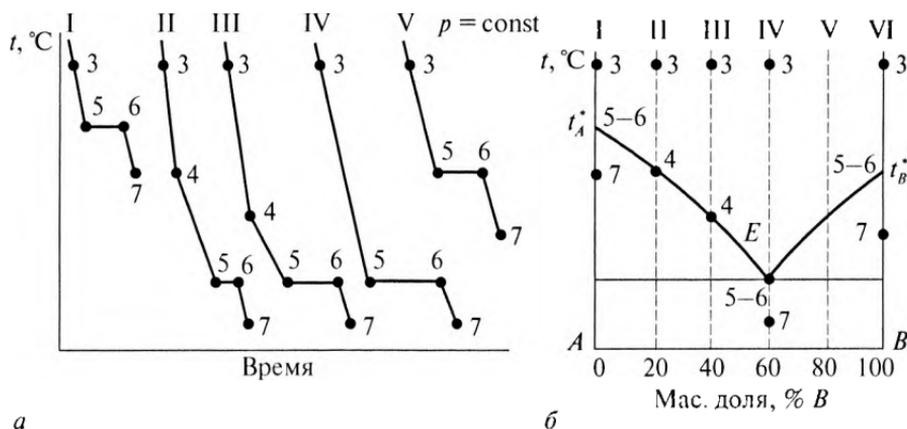


Рис. 10.1. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения: *а* — кривые охлаждения; *б* — диаграмма плавкости

Кривая соответствует охлаждению расплава эвтектического состава. Для нее характерны отсутствие перегиба (нет точки 4) и самый длинный горизонтальный участок (участок 5–6).

На рис. 10.1 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. гл. 8) 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 приготавливают 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, то есть взаимную растворимость компонентов, при любой температуре.

Кривые, имеющиеся на T - x -диаграммах ограниченно смешивающихся жидкостей, называются кривыми расслоения или бинодалями.

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 неразборимы в твердом состоянии (рис. 10.1). 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 *B*) соответствует точке 4, для каждого состава строго определенная. В момент 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 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 кристаллизации продолжительнее.

Участок 6–7 соответствует охлаждению двухфазной системы в твердом состоянии ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

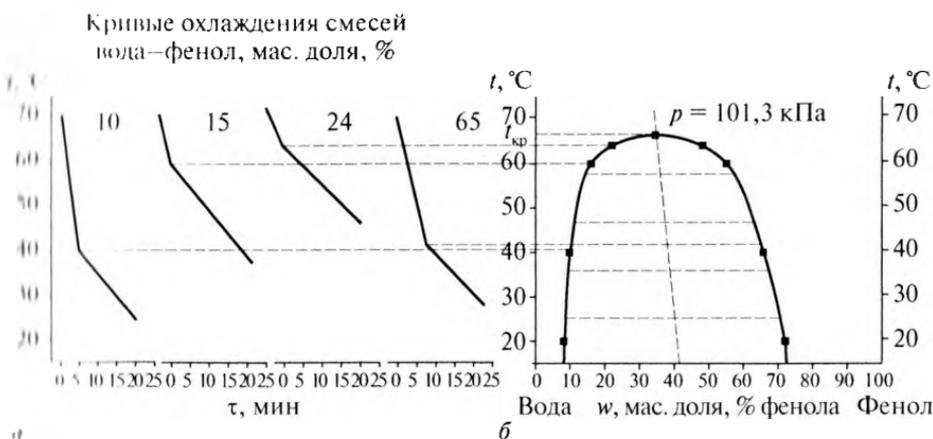


Рис. 10.2. Построение диаграммы расслоения (б) по кривым охлаждения (а) смесей фенол—вода

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. 10.2). 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 жидкость разделяется 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 наблюдается явление критической опалесценции: жидкость, которая была совершенно прозрачной, становится «голубовато-туманной».

Критическая температура расслоения сильно изменяется при наличии даже небольшого количества примесей. Например, добавление 1 мас. % хлорида калия к системе фенол—вода (хлорид калия смешивается только с водой) увеличивает критическую температуру системы

на 30 °С. 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 15–20 °С, 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. 10.2, 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).

§ 10.2. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время наиболее часто 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). Эталонем 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 навивки вещества в тигле, положение спая термопары в образце и эталоне, свойства эталона, чувствительность в цепи дифференциальной

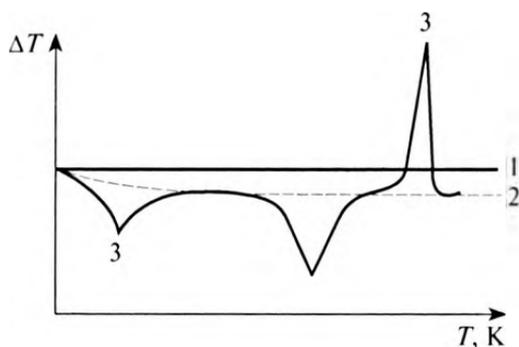


Рис. 10.3. Кривая дифференциального термического анализа

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. 10.3, 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.

§ 10.3. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

Метод зонной плавки

Процессы, описанные в § 8.3, 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, см. § 8.5). 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. 10.4). При этом участок, в котором вещество расплавлено, постепенно перемещается от одного конца лодочки до другого. Примеси, содержащиеся в исходном препарате, сосредоточиваются 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.



Рис. 10.4. Схема кристаллизации вещества при зонной плавке: 1 — исходный препарат; 2 — расплав; 3 — очищенный продукт

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 применяют перегонку с водяным паром, особенно для очистки органических веществ. Перегоняемую смесь 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 взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых жидкостей (см. § 8.11).

Массовую долю каждой жидкости в конденсате рассчитывают по формулам:

$$\omega_B = \frac{m_B^{\text{II}}}{m_B^{\text{II}} + m_0^{\text{II}}} = \frac{n_B M_B}{n_B M_B + n_0 M_0}; \quad (10.1)$$

$$\omega_0 = \frac{m_0^{\text{II}}}{m_B^{\text{II}} + m_0^{\text{II}}} = \frac{n_0 M_0}{n_B M_B + n_0 M_0}, \quad (10.2)$$

где m_B^{II} , m_0^{II} — массы воды и органической жидкости в паровой фазе соответственно; n_B , n_0 — количество молей 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

$$p_B^* V = n_B RT; \quad (10.3)$$

$$p_0^* V = n_0 RT, \quad (10.4)$$

и делим отношение:

$$\frac{p_B^*}{p_0^*} = \frac{n_B}{n_0}, \quad (10.5)$$

применяя которое к уравнениям (10.1) и (10.2), найдем:

$$\omega = \frac{p_B^* M_B}{p_B^* M_B + p_0^* M_0} \quad (10.6)$$

$$\omega_0 = \frac{p_0^* M_0}{p_B^* M_B + p_0^* M_0}. \quad (10.7)$$

Из уравнения (10.7) 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 высокой температурой кипения (100 °С) и небольшой молярной массой (18 г/моль).

Отношение (10.6) к (10.7) дает выражение:

$$\frac{\omega_B}{\omega_0} = \frac{M_B p_B^*}{M_0 p_0^*}, \quad (10.8)$$

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 10.1.

Рассчитайте массовую долю скипидара в конденсате, получаемом при перегонке с водяным паром, если температура кипения скипидара 160 °С при давлении в $1,013 \cdot 10^5$ Па, а температура кипения его смеси с водой 95,5 °С. Давления насыщенных паров скипидара и воды равны $1,5 \cdot 10^4$ и $8,5 \cdot 10^4$ Па соответственно.

Решение.

Согласно (10.7)

$$\omega_{ck} = \frac{1,5 \cdot 10^4 \cdot 136}{1,5 \cdot 10^4 \cdot 136 + 8,5 \cdot 10^4 \cdot 18} = 0,571.$$

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

§ 10.4. 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. 10.5).

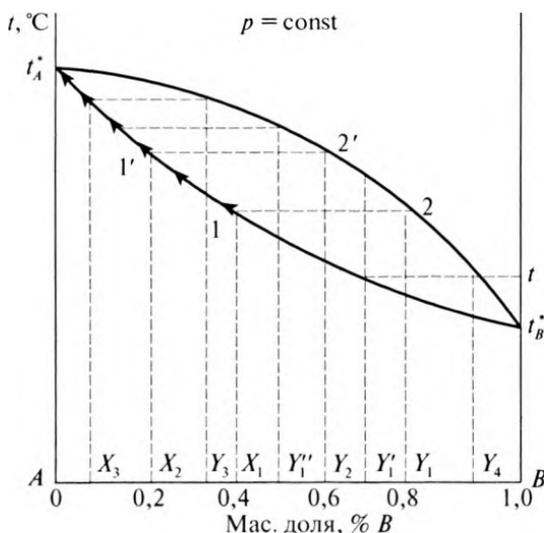


Рис. 10.5. Процесс простой перегонки при испарении смеси

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 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_A^* . В конденсате содержатся оба компонента. Таким образом, простой перегонкой получить чистый компонент B не удается.

Рассмотрим процесс конденсации пара (рис. 10.6). 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 (состав 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

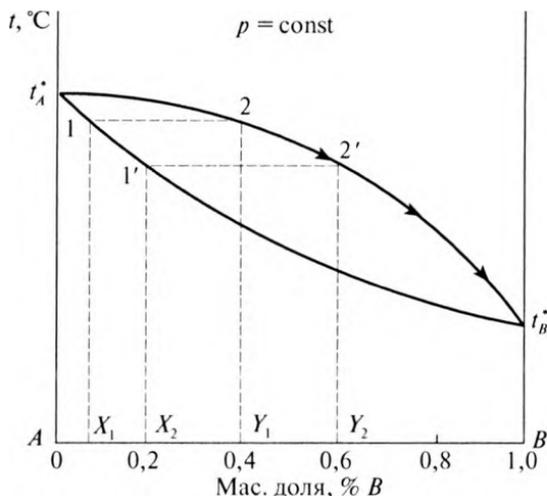


Рис. 10.6. Простая перегонка в процессе конденсации пара

обогащается легколетучим компонентом и в итоге получается небольшое количество чистого компонента. Процесс охлаждения пара на диаграмме соответствует перемещению точки 2 по линии пара вниз до t_B^* . Состав конденсата близок к первоначальному составу пара, то есть содержит оба компонента. Простую перегонку применяют, если не требуется полного разделения смеси на чистые компоненты. Она возможна, если температуры кипения компонентов сильно различаются.

§ 10.5. 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. 10.7). Из рисунка можно видеть, что такой раствор закипит при $100\text{ }^\circ\text{C}$ (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

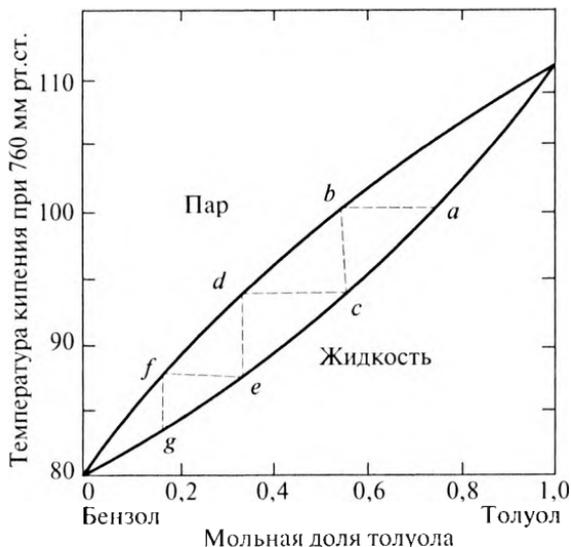


Рис. 10.7. Фракционная перегонка смеси бензол–толуол

пар 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 пара с жидкостью (флегмой), находящейся на тарелках. Ректификационная колонна (рис. 10.8) 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. 10.7 движением вниз по линии *abcde*, в ректификационной колонне эквивалентны переходу вверх с одной тарелки на другую. В рабочей установке на каждой тарелке находится кипящая жидкость определенного состава (например, жидкость состава *a* на рис. 10.7). Пар, равновесный с жидкостью (точка *b*), проходит вверх через колпачок (9)

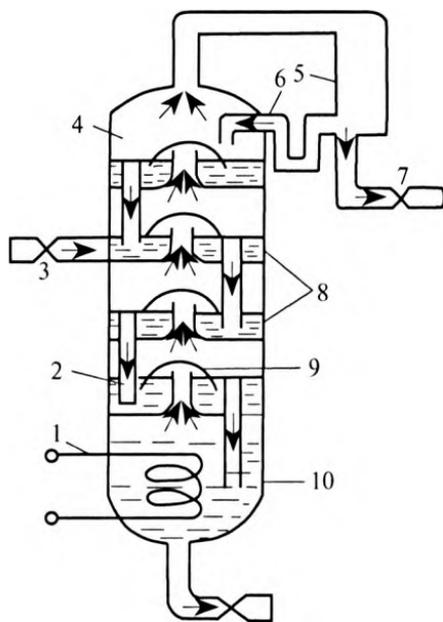


Рис. 10.8. Ректификационная колонна: 1 — нагреватель; 2 — трубы для стекания жидкости; 3 — кран питания колонны; 4 — колонна; 5 — конденсатор; 6 — подача флегмы; 7 — спуск конденсата; 8 — тарелки; 9 — колпачки для пара; 10 — куб; 11 — спускной кран

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 (см. рис. 10.7)], 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 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. 10.9) содержит по сравнению с азеотропным 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 , то есть 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 результаты разделения будут тот же, однако азеотропная смесь, как легкокипящая ($t_{аз} < t_B^* < t_A^*$), составит паровую фазу, а каждый из компонентов — жидкую.

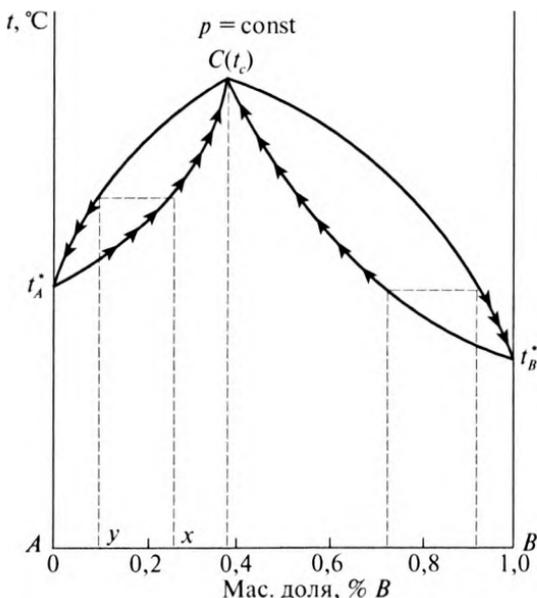


Рис. 10.9. Азеотропная смесь в ректификационной колонне

§ 10.6. 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 ($64,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p = 1,013 \cdot 10^5\text{ Па}$). После отгонки бензольного слоя остаток представляет собой абсолютный спирт.

Последовательная ректификация на двух колоннах с различным давлением. 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

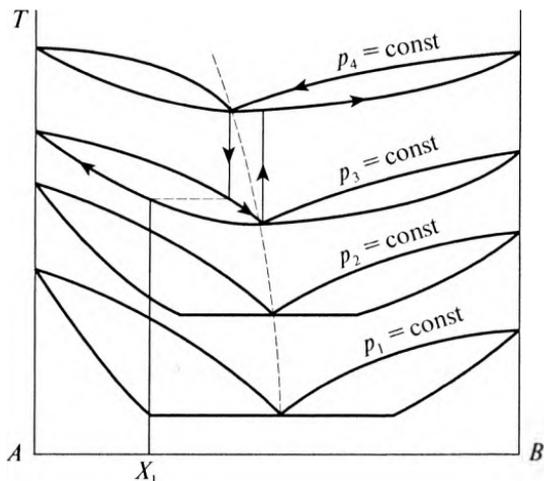


Рис. 10.10. Влияние давления на азеотропную смесь $p_1 < p_2 < p_3 < p_4$

Количественно экстракцию оценивают параметром — *степень извлечения* R :

$$R = \frac{n^O}{n^O + n^B}, \quad (10.9)$$

где n^O — количество извлеченного вещества (количество вещества в органической фазе); n^B — количество вещества, оставшегося в водной фазе.

Подставив в (10.9) соотношения:

$$n^O = c^O V^O; \quad (10.10)$$

$$n^B = c^B V^B; \quad (10.11)$$

$$D = \frac{c^O}{c^B}, \quad (10.12)$$

легко получить

$$R = \frac{n^O}{n^O + n^B} = \frac{D}{D + \frac{V^B}{V^O}}, \quad (10.13)$$

где c^O и c^B — суммарные концентрации вещества в органической и водной фазах соответственно; V^O и V^B — 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 (10.13).

жидкости A_1 подается в колонну с давлением $p_3 < p_4$ (рис. 10.10). Смесь жидкости, образующийся пар обогащается компонентом B , а жидкость соответственно 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 получают 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 выделяются избыток компонента A и азеотропная смесь первого состава. Она вновь подается во вторую колонну, и так многократно до достижения требуемой степени разделения.

§ 10.7. 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 применяют в химической промышленности, в металлургии цветных и редких металлов, в атомной технологии и радиохимии, в аналитической химии. В фармации экстракцию используют для извлечения из растительного сырья эфирных масел, витаминов и других физиологически активных веществ.

Экстракция основана на законе распределения (см. гл. 9). 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*.

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:

$$(1-R) = 1 - \frac{D}{D + \frac{V^B}{V^O}} = \frac{\frac{V^B}{V^O}}{D + \frac{V^B}{V^O}} = \frac{1}{D \frac{V^O}{V^B} + 1}. \quad (10.14)$$

После n -кратной экстракции доля неизвлеченного вещества уменьшится в n раз:

$$(1-R) = \left[\frac{1}{D \frac{V^O}{V^B} + 1} \right]^n. \quad (10.15)$$

Поэтому степень извлечения вещества после n -кратной экстракции будет описываться уравнением:

$$(1-R) = 1 - \left[\frac{1}{D \frac{V^O}{V^B} + 1} \right]^n. \quad (10.16)$$

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 (10.16), 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:

$$R = 1 - e^{-\left(D \frac{V^O}{V^B} \right)}. \quad (10.17)$$

В *противоточной экстракции* несмешивающиеся фазы непрерывно движутся 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 10.2.

Сравните полноту извлечения при однократной и трехкратной экстракции 0,5 г пенициллина из 1 дм³ производственной жидкости амил-ацетатом (0,3 дм³). Коэффициент распределения пенициллина $D = 25$. Коэффициенты активности можно принять равными единице.

Решение.

Для расчета степени извлечения в однократной экстракции воспользуемся формулой (10.13):

$$R = \frac{25}{25 + \frac{1}{0,3}} = 0,883,$$

а для вычисления степени извлечения при трехкратной экстракции — формулой (10.16):

$$R = 1 - \left[\frac{1}{25 \frac{0,1}{1} + 1} \right]^3 = 0,976.$$

Массу извлеченного вещества найдем как произведение массы исходного вещества на степень извлечения:

$$m_1 = 0,5 \cdot 0,883 = 0,44 \text{ г}; \quad m_3 = 0,5 \cdot 0,976 = 0,488 \text{ г}.$$

Тогда для неизвлеченного вещества получим:

$$m_1^0 = 0,5 - 0,44 = 0,06 \text{ г}; \quad m^0 = 0,5 - 0,488 = 0,012 \text{ г}.$$

Таким образом, при трехкратном экстрагировании неизвлеченного пенициллина остается в 5 раз меньше, чем при однократном.

§ 10.8. ЭКСТРАКЦИЯ ТИПА ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ

В фармации, кроме экстракции из жидкой фазы, широко применяют экстракцию 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 выделение одного или нескольких компонентов из сложного твердого тела путем избирательной растворимости.

В качестве растворителя применяют 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 включенную 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 выщелачивания того же вещества из пористых тел.

Теория экстракции типа твердое тело — жидкость строится по аналогии с теорией гетерогенных реакций (см. гл. 18).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 дм^3 водного раствора концентрацией $0,1 \text{ г/дм}^3$, если йод экстрагируется порциями сероуглерода по 100 мл. Коэффициент распределения $D = 59$.

Ответ: 2 экстракции.



Раздел 3

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Глава 11

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

§ 11.1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называются жидкие или твердые вещества или системы, в которых в сколь-нибудь заметных концентрациях присутствуют ионы, обуславливающие прохождение электрического тока.

Другими словами, электролитами называют проводники электрического тока, обладающие ионной проводимостью. Среди подобных проводников, их называют проводниками второго рода, особое значение имеют вещества, растворы которых проводят электрический ток. Поэтому очень часто под электролитами в узком смысле этого слова понимают вещества, растворы которых проводят электрический ток. Ниже будут рассматриваться только такие электролиты, то есть электролиты, для которых справедливо определение: 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 одноименные ионы, электролит относится к типу 1, 1-валентных (NaCl ,

КВг и т.д.), если двухзарядные — к типу 2, 2-валентных (MgSO_4 , ZnSO_4 и т.д.). Для несимметричных электролитов (K_2SO_4 , MgCl_2 и т.п.) тип электролита также устанавливается по заряду ионов — K_2SO_4 относится к типу 1, 2, а MgCl_2 — 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 электролита на ионы и соединения 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_i , к исходному числу молекул n_Σ :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_\Sigma}. \quad (11.1)$$

Для сильных электролитов $\alpha = 1$, а для слабых много меньше единицы. Степень диссоциации слабых электролитов зависит от концентрации электролита в растворе.

§ 11.2. 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:

$$K_{c,\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_c, \quad (11.3)$$

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). Концентрационную константу диссоциации можно выразить через степень диссоциации, если воспользоваться концентрацией электролита c и определением степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c}. \quad (11.4)$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1 - \alpha) \cdot c. \quad (11.5)$$

Подстановка (11.4) и (11.5) в (11.3) позволяет получить:

$$K_{c,\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c}, \quad (11.6)$$

откуда

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}. \quad (11.7)$$

Уравнение (11.7) называют *законом разведения Оствальда*.

При небольших значениях α можно считать $(1 - \alpha) = 1$ и

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}}. \quad (11.8)$$

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, Вант-Гофф 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. гл. 7).

§ 11.3. 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, которая 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.

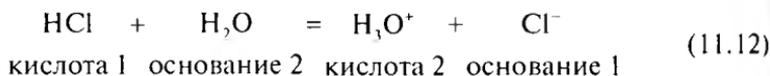
Теория Аррениуса была первой научно обоснованной концепцией кислот и оснований. В ее основе лежит электролитическая диссоциация. Согласно Аррениусу, кислоты — это вещества, образующие при диссоциации в водном растворе ионы H^+ , а основания — ионы OH^- .

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.

лишь в протолитической реакции, объединяющей полуреакции (11.9) и (11.10):

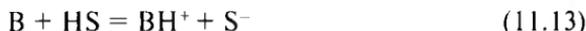


Как можно видеть, при взаимодействии кислоты и основания образуются новые кислота и основание — «нейтрализации» в смысле исчезновения кислоты и основания нет. Процесс самопроизвольно протекает в направлении образования более слабой кислоты и более слабого основания. Например, в реакции

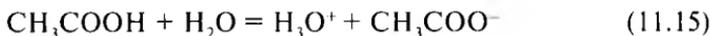


Cl^- — ион является сопряженным основанием с кислотой HCl , а ион H_3O^+ — сопряженной кислотой с основанием H_2O . Кислотные свойства проявляются только в присутствии акцептора протона, а основные — в присутствии донора протона.

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 играет 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 другие 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, $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$)

Таблица 11.1. Некоторые кислоты, основания и амфолиты

| Кислота | Основание | Амфолит |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| HCl | Cl ⁻ | |
| HCOOH | HCOO ⁻ | |
| NH ₄ ⁺ | NH ₃ | |
| HCO ₃ ⁻ | HCO ₃ ²⁻ | HCO ₃ ²⁻ |
| HCO ⁺ | CO ₃ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ |
| H ₃ O ⁺ | H ₂ O | H ₂ O |
| H ₂ O | OH ⁻ | H ₂ O |

Протолитическая теория Н. Бренстеда и Т. Лоури¹ 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 табл. 11.1 приведены некоторые примеры кислот, оснований и амфолитов.

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 (11.9), (11.10) одна сопряженная пара — HA и A⁻, а другая — BH⁺ и B.

Реакции (11.9), (11.10) 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

¹ Теория была предложена Й.Н. Бренстедом в 1923–1929 гг. и Т.М. Лоури в 1928 г.

Таблица 11.2. Ионные произведения некоторых растворителей при 298 К

| Растворитель | K_{SH} | Относительная диэлектрическая проницаемость |
|--------------------------|----------------------|---|
| Муравьиная кислота | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | 58,5 |
| Вода | $1,0 \cdot 10^{-14}$ | 78,5 |
| Ледяная уксусная кислота | $3,6 \cdot 10^{-13}$ | 6,2 |
| Этилендиамин | $5,0 \cdot 10^{-16}$ | 14,2 |
| Метанол | $2,0 \cdot 10^{-17}$ | 32,6 |
| Этанол | $8,0 \cdot 10^{-20}$ | 24,3 |
| Аммиак | $1,0 \cdot 10^{-33}$ | 22 |
| Диметилформамид | $2,0 \cdot 10^{-26}$ | 36,7 |

Если активность лиония меньше активности лиата:

$$a_{SH_2} < a_S, \text{ рН} > \frac{1}{2} pK_{SH},$$

то среда щелочная.

Для воды ион лиония называется *гидроксоний* и условно обозначается H^+ .

Константа автопротолиза воды называется *ионным произведением воды*:

$$K_{H_2O} = a_{OH^-} a_{H^+} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (298 К)}. \quad (11.20)$$

Ионные произведения некоторых других растворителей приведены в табл. 11.2.

Ионное произведение является важнейшей характеристикой растворителя, так как определяет возможность и полноту протекания всех реакций. При помощи ионного произведения легко вычислить концентрацию ионов лиата и лиония. Поскольку активности ионов в чистой воде приблизительно равны концентрациям, то для воды $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

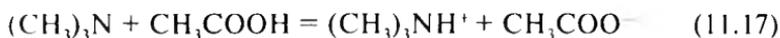
Пример 11.1.

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

сдвинута 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 $\text{HCN} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$ сдвинуто вправо.

Наконец особенностью амфипротных растворителей (вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины) — способностью 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 *лиония*, а анион (S^-) — *лиата*.

Характеристикой равновесия автопротолиза служит *константа автопротолиза* K_{SH} (другое название — ионное произведение растворителя)

$$K_{\text{SH}} = a_{\text{S}^-} a_{\text{SH}_2^+}, \quad (11.19)$$

где a_{S^-} и $a_{\text{SH}_2^+}$ — активности лиата и лиония соответственно.

Величину, равную $-\lg a_{\text{SH}_2^+}$, обозначают pH (водородный показатель).

Соотношения активностей лиония и лиата определяют реакцию среды. Если активности лиония и лиата равны:

$$a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2} pK_{\text{SH}},$$

то среда нейтральная.

Если активность лиония больше активности лиата:

$$a_{\text{SH}_2^+} > a_{\text{S}^-}, \quad \text{pH} < \frac{1}{2} pK_{\text{SH}},$$

то среда кислая.

веществах. Поэтому $[\text{OH}^-] = 0,2 + [\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ — вклад диссоциации растворителя в суммарную концентрацию гидроксил-ионов. Однако $[\text{H}^+]$ по сравнению с 0,2 весьма мала, поэтому $[\text{OH}^-] = 0,2$ моль/л. Согласно (11.20):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,2} = 5,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Пример 11.2.

Рассчитайте $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе фенобарбитала концентрации 0,1 моль/л при 298 К ($K_{\text{фен}} = 1 \cdot 10^{-7}$).

Решение.

Фенобарбитал является слабой кислотой. Согласно уравнению (11.3):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] = [\text{A}^-] &= \sqrt{K_{\text{фен}} \cdot [\text{HA}]} \approx \sqrt{K_{\text{фен}} \cdot c_{\text{фен}}} = \\ &= \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Согласно уравнению (11.20):

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Теория Льюиса появилась одновременно с теорией Бренстеда и Лоуриса. 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 вакантными 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 используют 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

Таблица 11.2. Ионные произведения некоторых растворителей при 298 К

| Растворитель | K_{SH} | Относительная диэлектрическая проницаемость |
|--------------------------|----------------------|---|
| Муравьиная кислота | $6,0 \cdot 10^{-7}$ | 58,5 |
| Вода | $1,0 \cdot 10^{-14}$ | 78,5 |
| Ледяная уксусная кислота | $3,6 \cdot 10^{-15}$ | 6,2 |
| Этилендиамин | $5,0 \cdot 10^{-16}$ | 14,2 |
| Метанол | $2,0 \cdot 10^{-17}$ | 32,6 |
| Этанол | $8,0 \cdot 10^{-20}$ | 24,3 |
| Аммиак | $1,0 \cdot 10^{-33}$ | 22 |
| Диметилформамид | $2,0 \cdot 10^{-26}$ | 36,7 |

Если активность лиония меньше активности лиата:

$$a_{SH_2} < a_S, \quad pH > \frac{1}{2} pK_{SH},$$

то среда щелочная.

Для воды ион лиония называется *гидроксоний* и условно обозначается H^+ .

Константа автопротолиза воды называется *ионным произведением воды*:

$$K_{H_2O} = a_{OH^-} a_{H^+} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (298 \text{ К}). \quad (11.20)$$

Ионные произведения некоторых других растворителей приведены в табл. 11.2.

Ионное произведение является важнейшей характеристикой растворителя, так как определяет возможность и полноту протекания всех реакций. При помощи ионного произведения легко вычислить концентрацию ионов лиата и лиония. Поскольку активности ионов в чистой воде приблизительно равны концентрациям, то для воды $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Пример 11.1.

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 $[\text{OH}^-] = 0,2 + [\text{H}^+]$, где $[\text{H}^+]$ — вклад диссоциации растворителя в суммарную концентрацию гидроксил-ионов. Однако $[\text{H}^+]$ по сравнению с 0,2 весьма мала, поэтому $[\text{OH}^-] = 0,2$ моль/л. Согласно (11.20):

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,2} = 5,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л.}$$

Пример 11.2.

Рассчитайте $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в растворе фенобарбитала концентрации 0,1 моль/л при 298 К ($K_{\text{фен}} = 1 \cdot 10^{-7}$).

Решение.

Фенобарбитал является слабой кислотой. Согласно уравнению (11.3):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] = [\text{A}^-] &= \sqrt{K_{\text{фен}} \cdot [\text{HA}]} \approx \sqrt{K_{\text{фен}} \cdot c_{\text{фен}}} = \\ &= \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Согласно уравнению (11.20):

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Теория Льюиса появилась одновременно с теорией Бренстеда и Поури. 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 используют 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.

§ 11.4. 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:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (11.21)$$

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 γ (см. § 4.7):

$$\begin{aligned} a_{\text{H}^+} &= \gamma_+ [\text{H}^+]; \\ a_{\text{A}^-} &= \gamma_- [\text{A}^-]. \end{aligned} \quad (11.22)$$

Коэффициент активности, как и активность, является величиной безразмерной. Размерность в уравнениях (11.22) соблюдается благодаря тому, что в них используется приведенная концентрация.

Подстановка (11.22) в (11.21) позволяет получить связь между термодинамической и концентрационной константами диссоциации:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{y_{\text{H}^+} [\text{H}^+] y_{\text{A}^-} [\text{A}^-]}{y_{\text{HA}} [\text{HA}]} = K_c \cdot \frac{y_{\pm}^2}{y_{\text{HA}}}, \quad (11.23)$$

где y_{\pm} — средний ионный коэффициент активности для диссоциированной кислоты $\text{H}^+ + \text{A}^-$ при условии, что концентрации выражены в молях на литр.

В разбавленных растворах коэффициенты активности равны единице, а активности становятся численно равными концентрации.

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):

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2. \quad (11.24)$$

Ионная сила имеет размерность концентрации (моляльной или молярной), 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.

Пример 11.3.

Каковы ионная сила и активность анионов ацетилсалициловой кислоты (аспирина) в растворе концентрации 0,01 моль/л, если константа диссоциации равна $1 \cdot 10^{-6}$?

Решение.

Согласно уравнению (11.8), степень диссоциации кислоты

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 10^{-2}}} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Таблица 11.3. 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 |

Согласно уравнению (11.23)

$$I = \frac{1}{2}(z_{\text{H}^+}^2 \cdot \alpha \cdot c_{\text{H}^+} + z_{\text{A}^-}^2 \cdot \alpha \cdot c_{\text{H}^+}) =$$

$$= \frac{1}{2}(1^2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,01) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Из табл. 11.3 выбираем коэффициент активности 0,99. Отсюда активность анионов ацетилсалициловой кислоты в растворе:

$$a_{\text{A}^-} = \alpha \cdot \gamma_{\pm} \cdot c = 0,01 \cdot 0,99 \cdot 0,01 = 9,9 \cdot 10^{-5}.$$

§ 11.5. 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

ионную среду. В результате гидролиза могут образовываться двух- и трехионные комплексы типа M_2OH^{3+} , $M_2(OH)_2^{5+}$ и другие, связываемые мостиками которых могут быть O, OH, NH_2 , SO_2 , SO_4 и другие функциональные 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.

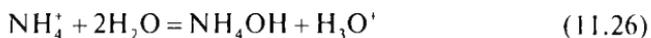
В соответствии с акцепторной способностью катионов и электродонорной способностью анионов, с величиной их заряда и размерами возможны несколько вариантов взаимодействия.

1. Если соединение при диссоциации образует катионы (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} 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, $NaCl + H_2O$).

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 гидроксиды органических оснований. При этом происходит подкисление среды. Например, в реакции



обращенное 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 (11.26) и константа гидролиза (K_{Γ}) соответственно равны:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]^2}; \quad (11.30)$$

$$K_{\Gamma} = K_{\text{равн}}[\text{H}_2\text{O}]^2 = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad (11.31)$$

Равновесная концентрация воды является величиной постоянной, и поэтому она включена в константу гидролиза (11.31).

В соответствии с (11.20) концентрацию ионов гидроксония можно представить как отношение ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и равновесной концентрации ионов гидроксила. Тогда из (11.31) получим:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}}, \quad (11.32)$$

где $K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}$ — концентрационная константа диссоциации слабого основания.

Объединение двух последних уравнений позволяет записать:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}}. \quad (11.33)$$

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: $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Поскольку $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} \gg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$, можно считать, что $c_{\text{NH}_4^+} \approx c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$. Отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{K_{\text{с, NH}_4\text{OH}}}}, \quad (11.34)$$

степени гидролиза:

$$\beta = [\text{OH}^-] / c_{\text{BA}} \quad (11.42)$$

4. При гидролизе соли слабого основания и слабой кислоты константу гидролиза и концентрацию ионов водорода рассчитывают по уравнениям:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{с,НА}} \cdot K_{\text{с,ВОH}}} \quad (11.43)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{с,НА}}}{K_{\text{с,ВОH}}}} \quad (11.44)$$

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.

§ 11.6. 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 металобуферные растворы, в которых поддерживается постоянное значение pM. Буферный раствор представляет собой сопряженную пару, в частности кислотно-основный — сопряженную кислотно-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).

Ион в общем виде

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{BA}}}{K_{\text{с,ВОН}}}}. \quad (11.35)$$

Логарифмирование уравнения (11.35) дает

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BA}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{с,ВОН}} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{с,ВОН}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BA}}. \quad (11.36)$$

Степень гидролиза, то есть отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к исходному числу молекул, равна:

$$\beta = [\text{H}_3\text{O}^+]/c_{\text{BA}}. \quad (11.37)$$

Чем больше концентрация соли, тем меньше степень гидролиза. Степень гидролиза зависит от константы диссоциации соли и температуры.

Если соединение при диссоциации в растворе образует слабополюризующие катионы и сильнополюризующие 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 общем гидролиз по аниону подвержены соли сильных оснований и слабых кислот.

Аналогичный вывод и рассуждения при рассмотрении гидролиза солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием (например, соль уксусной кислоты едкого натра — CH_3COONa), приводят к выражениям для константы гидролиза:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{с,НА}}}; \quad (11.38)$$

концентрации ионов:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{BA}}}{K_{\text{с,НА}}}}; \quad (11.39)$$

pOH и pH гидролизованного раствора:

$$\text{pOH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BA}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{с,НА}} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{с,НА}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BA}}; \quad (11.40)$$

$$\text{pH} = 14 - (7 - \frac{1}{2} pK_{\text{с,НА}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BA}}); \quad (11.41)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{с,Н}_2\text{PO}_4} - \lg \frac{c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}}{c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}. \quad (11.51)$$

Уравнения (11.49)–(11.51) 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 изменится в одинаковое число раз.

Пример 11.4.

Определите pH буферного раствора, содержащего в 1 л 0,4 моля муравьиной кислоты и 1,0 моля формиата натрия, до разбавления и после разбавления в 50 раз, если $\text{p}K_{\text{НСООН}} = 3,75$.

Решение.

Согласно уравнению (11.49):

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{с,НА}} - \lg \frac{c_{\text{НА}}}{c_{\text{БА}}} = 3,75 - \lg \frac{0,4}{1,0} = 4,15.$$

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 несущественное 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 молей эквивалентов сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы его pH изменился на единицу:

$$\pi = -\frac{dc_{\text{НА}}}{d\text{pH}} = \frac{dc_{\text{ВОИ}}}{d\text{pH}}. \quad (11.52)$$

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси:

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{НА}} \cdot c_{\text{А}^-}}{c_{\text{НА}} + c_{\text{А}^-}}; \quad (11.53)$$

значения константы диссоциации кислоты и температуры:

$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \frac{K_c \cdot ([\text{НА}] + [\text{А}^-])}{(K_c + [\text{H}^+])^2}. \quad (11.54)$$

Максимум буферной емкости достигается при $\text{pH} = \text{p}K_c$ (рис. 11.1).

Для объяснения механизма поддержания pH воспользуемся ацетатным буферным раствором ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$). В такой смеси протекают следующие реакции:



Нервная 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 слабой кислоты и реакция среды не изменится. Если к раствору добавить 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 pH буферного раствора легко получить из уравнения для константы диссоциации:

$$K_{c,\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad (11.47)$$

разрешив его относительно концентрации ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K_{c,\text{HA}} \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}. \quad (11.48)$$

Кислота HA является слабой, а значит, в растворе такой кислоты концентрация непродиссоциировавших молекул $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$, где c_{HA} — исходная концентрация кислоты; концентрация анионов $[\text{A}^-]$ в буферном растворе полностью определяется концентрацией сильного электролита c_{BA} — соли слабой кислоты, то есть $[\text{A}^-] \approx c_{\text{BA}}$. С учетом этого после логарифмирования (11.48) получим:

$$\text{pH} = \text{p}K_{c,\text{HA}} - \lg \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{BA}}}. \quad (11.49)$$

Аналогичным образом можно получить выражения для расчета pH буферных систем $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{c,\text{BOH}} + \lg \frac{c_{\text{BOH}}}{c_{\text{BA}}}; \quad (11.50)$$

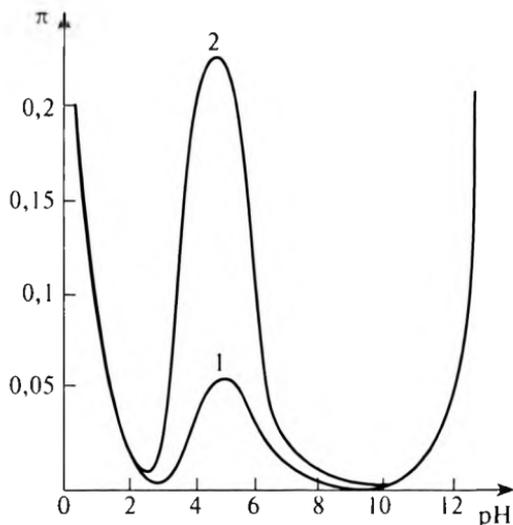


Рис. 11.1. Зависимость буферной емкости от изменения общей концентрации буферной смеси 1 – $c_{\text{буф}} = 0,1 \text{ М}$; 2 – $c_{\text{буф}} = 0,4 \text{ М}$

Пример 11.5.

Приготовьте 20 мл буферного раствора с $\text{pH} = 4$.

Решение.

Для приготовления буферного раствора выбирают кислоту с $\text{p}K_c \approx \text{pH}$, обеспечивающей максимальную буферную емкость. Выберем уксусную кислоту с $\text{p}K_c = 4,74$. В качестве соли выбираем CH_3COONa . Для приготовления буферной смеси будем использовать растворы кислоты и соли одинаковой концентрации, что позволит в расчетной формуле (11.49) 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

$$0,74 = \lg \frac{V_{\text{HA}}}{20 - V_{\text{HA}}};$$

$$V_{\text{HA}} = 17 \text{ мл}; V_{\text{BA}} = 20 - 17 = 3 \text{ мл.}$$

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 поддерживает белками плазмы, гемоглобином, фосфатами, гидрокарбонатом натрия и угольной кислотой. Система угольная кислота — гидрокарбонат натрия регулирует содержание кислорода и оксида углерода в крови.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 ?

Ответ: pH = 8,45.

Глава 12

СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 12.1. 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 окружен беспорядочно движущиеся молекулы воды, представляющие собой электрические диполи (частички, 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. 12.1); в непосредственной 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 дипольного взаимодействия выделяется энергия, которая способствует разрыву ионных связей в кристалле и переводению иона из кристалла в раствор (рис. 12.2).

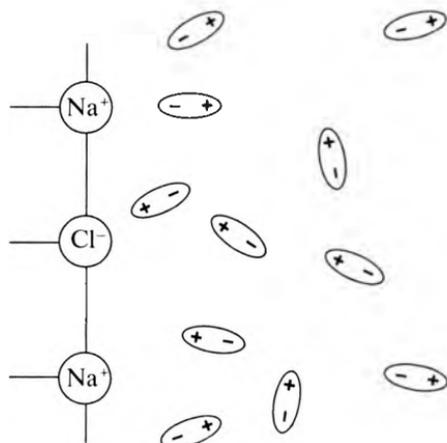


Рис. 12.1. Электролит в воде

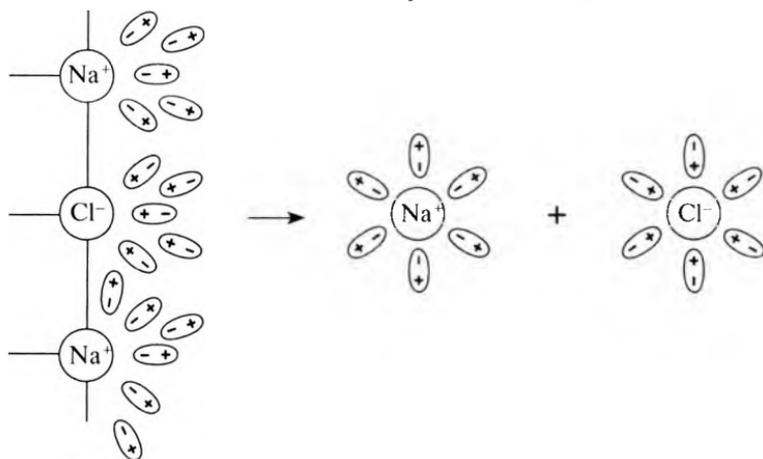


Рис. 12.2. Электролит в процессе диссоциации

Отделенные друг от друга ионы тотчас же после разрыва связи между ними плотно окружаются дипольными молекулами воды и становятся полностью гидратированными ионами. Явление взаимодействия ионов с молекулами воды, в результате чего образуется гидратная оболочка, 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,

§ 12.2. 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^- :

$$\mu_{HA} = \mu_{H^+} + \mu_{A^-}; \quad (12.1)$$

$$\mu_{HA}^0 + RT \ln a_{HA} = \mu_{H^+}^0 + RT \ln a_{H^+} + \mu_{A^-}^0 + RT \ln a_{A^-}, \quad (12.2)$$

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 (12.2) следует, что

$$a_{HA} = a_{H^+} \cdot a_{A^-}. \quad (12.3)$$

Активности катиона и аниона можно выразить в виде произведения моляльной концентрации b и коэффициентов активности γ_+ и γ_- катиона и аниона соответственно:

$$a_{H^+} = \gamma_+ \cdot b; \quad (12.4)$$

$$a_{A^-} = \gamma_- \cdot b. \quad (12.5)$$

Тогда

$$a_{HA} = (\gamma_+ \cdot b) \cdot (\gamma_- \cdot b) = \gamma_{\pm}^2 \cdot b^2, \quad (12.6)$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности 1, 1-валентного электролита, который согласно (12.6) равен:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-)^{1/2}. \quad (12.7)$$

Средний ионный коэффициент активности является важной величиной, поскольку его можно определить экспериментально, в то время как коэффициенты активности отдельных ионов опытным путем определить нельзя. Принимают, что по мере приближения концентрации электролита к нулю средний ионный коэффициент активности стремится к единице.

в силу их взаимодействия значительно уменьшена и они способны к самостоятельному существованию.

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 дипольными моментами, 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 вещества, 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.

Дебай и Хюккель показали, что коэффициент активности γ_i иона i с зарядом z_i выражается формулой:

$$\lg \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (12.13)$$

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 (12.13) оказывается безразмерной, как и должно быть, потому что слева стоит логарифм.

Уравнение (12.13) 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:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{I}. \quad (12.14)$$

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 (12.13) 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. Для растворов с ионной силой свыше 0,01, но меньше 0,05 используют уравнение:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot z_{+} z_{-} \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}}, \quad (12.15)$$

а для растворов с ионной силой свыше 0,05 пользуются уравнением:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot z_{+} z_{-} \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} + CI, \quad (12.16)$$

достаточно хорошо согласующимся с экспериментом до $I = 0,1$.

Здесь B , C и a — эмпирические константы.

Уравнения (12.15) и (12.16) иногда называют уравнениями второго и третьего приближения Дебая—Хюккеля соответственно.

Пример 12.1.

При диссоциации молекулы 1, 1-валентного электролита образуется один катион и один анион. Чему равны c_{\pm} , y_{\pm} , a_{\pm} ?

Можно показать, что в случае молекул, распадающихся на многовалентные ионы, выражение для среднего ионного коэффициента принимает вид:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)}, \quad (12.8)$$

где v_+ и v_- — число катионов и анионов соответственно, 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} :

$$b_{\pm} = \left((v_+)^{v_+} \cdot (b_+)^{v_+} \cdot (v_-)^{v_-} \cdot (b_-)^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}; \quad (12.9)$$

$$c_{\pm} = \left((v_+)^{v_+} \cdot (c_+)^{v_+} \cdot (v_-)^{v_-} \cdot (c_-)^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}}; \quad (12.10)$$

$$a_{\pm} = b_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}; \quad (12.11)$$

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (12.12)$$

где $v = v_+ + v_-$.

§ 12.3. 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 концентрации положительных ионов вблизи отрицательного иона и соответственно концентрация отрицательных ионов вблизи положительного иона 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.

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 растет. 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:

$$K_{acc} = K_c^{-1}. \quad (12.17)$$

§ 12.5. 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 взаимодействия 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*.

Решение.

Так как $\nu_+ = \nu_- = 1$, то $\nu_+ + \nu_- = 2$; и

$$a_{\pm} = c_m \cdot y_{\pm}; \quad c_{\pm} = \sqrt{c_+ \cdot c_-}; \quad a_{\pm} = c_m \cdot y_{\pm}.$$

Пример 12.2.

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 $\nu_+ = 2$; $\nu_- = 1$ и $\nu_+ + \nu_- = 3$; откуда

$$y_{\pm} = \sqrt[3]{y_+^2 \cdot y_-} = \sqrt[3]{y^3};$$

$$c_{\pm} = \sqrt[3]{2^2 c_+^2 \cdot 1^2 c_-} = \sqrt[3]{2^2 c^3} = c \sqrt[3]{4};$$

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot y_{\pm} = c \sqrt[3]{4} \cdot \sqrt[3]{y^3} = c y_{\pm} \sqrt[3]{4}.$$

Пример 12.3.

Рассчитайте коэффициент активности и активную концентрацию ионно-молекулярного раствора хлорида натрия для инъекций при температуре 298 К, если его концентрация 0,45 мас. доли %.

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:

$$\lg y_{\pm} = -0,0509 \sqrt{0,075} = -0,14; \quad y_{\pm} = 0,72.$$

Отсюда

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot y_{\pm} = 0,075 \cdot 0,72 = 0,054 \text{ моль/л.}$$

§ 12.4. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ АССОЦИИИ

Теория П. Дебая и Э. Хюккеля объяснила свойства растворов сильных электролитов. Однако с помощью этой теории невозможно объяснить наличие аномальной электрической проводимости, впервые

4. Рассчитайте средний коэффициент активности для водных растворов $MgCl_2$ при концентрациях 0,002 и 0,01 моль/кг.

Ответ: 0,83; 0,57.

5. Что называется сольватацией?

6. Чему равна константа ассоциации амидопирина в водном растворе, если константа диссоциации $1 \cdot 10^{-7}$?

Ответ: 10^7 .

7. От каких факторов зависит устойчивость сольватов?

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 (гидратации). 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:

$$\Delta H_{\text{инт}}^0 = \Delta H_{\text{реш}} + \Delta H_{\text{соль}}, \quad (12.18)$$

где $\Delta H_{\text{инт}}^0$ — первая интегральная теплота растворения вещества в данном растворителе; $\Delta H_{\text{реш}}$ — энергия кристаллической решетки растворенного вещества.

$$\Delta H_{\text{соль}} = \Delta H_{\text{Ксоль}} + \Delta H_{\text{Асоль}}, \quad (12.19)$$

где $\Delta H_{\text{Ксоль}}$ и $\Delta H_{\text{Асоль}}$ — энтальпии сольватации катиона и аниона соответственно. Энергию кристаллической решетки можно рассчитать по формуле М. Борна и А.Ф. Капустинского, а энтальпии растворения веществ экспериментально определить, например, с помощью калориметра.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что является движущей силой диссоциации?
2. Что называется атмосферой и от каких факторов зависит ее толщина?
3. Как зависит коэффициент активности от концентрации?

Глава 13

РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 13.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Электродом (от греч. *hodo's* — путь) называют участок электрической цепи, 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* на электродах и, следовательно, электрического тока в результате протекания химической реакции (например, возникновение *э.д.с в гальваническом элементе*). Во-вторых, обратные им химические процессы, которые возникают на электродах при пропускании электрического тока через раствор (*электролиз*).

Эти две группы процессов во многих случаях являются взаимно обратными (свинцовый аккумулятор) и всегда связаны с изменением заряда атомов (ионов) или атомных групп, то есть представляют собой окислительно-восстановительные реакции.

§ 13.2. 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 приобретет 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 бесконечности в данную точку.

Если переносить единичный положительный заряд из бесконечности к положительной обкладке двойного электрического слоя, придется преодолевать силы отталкивания, то есть затрачивать работу, которая пойдет на увеличение внутренней энергии системы. Работа, которая идет на увеличение внутренней энергии системы, является положительной. Следовательно, потенциал на положительной обкладке двойного электрического слоя, согласно определению электрического потенциала, больше нуля.

Если переносить из бесконечности единичный положительный заряд к отрицательной обкладке двойного электрического слоя, то работу будет совершать сама система (плюс к минусу притягивается). Следовательно, энергия системы при этом будет уменьшаться. Работа, которая уменьшает энергию системы, считается отрицательной, а это значит, согласно определению электрического потенциала, что на этой обкладке будет отрицательный потенциал. Таким образом, на границе двойного электрического слоя произойдет скачок электрического потенциала (рис. 13.1).

Другими словами, электрод приобретет относительно раствора электрический потенциал.

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

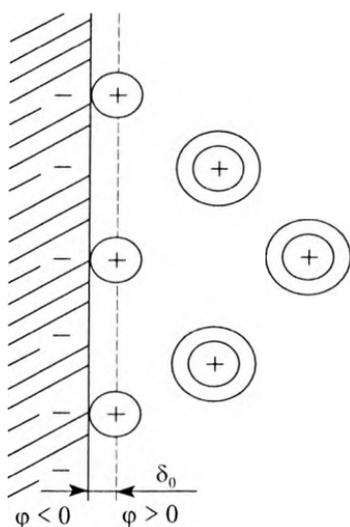


Рис. 13.1. Двойной электрический слой и скачок потенциала на границе

Cu^{2+} . 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* (см. рис. 13.1), на границе возникнет скачок потенциала, и установится электрохимическое равновесие.

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.

§ 13.3. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Двойной электрический слой возникает в результате окислительно-восстановительных процессов и отражает способность материала электрода к окислению. Чем легче материал окисляется, тем большее количество ионов, при прочих равных условиях, выходит из кристаллической

решетки электрода в раствор и тем отрицательнее его потенциал. По этому потенциал электрода получил название *окислительно-восстановительного потенциала*.

Экспериментально потенциал какой-либо точки измерить невозможно, но можно измерить разность потенциалов, то есть его величину относительно какой-либо точки. При измерении окислительно-восстановительных потенциалов в качестве точки отсчета используют стандартный водородный электрод (СВЭ), а под термином «*потенциал электрода*» понимают разность потенциалов между данным электродом и СВЭ. Потенциал СВЭ формируется на основе процессов окисления—восстановления, подобных процессам на медном электроде, но его потенциал приняли за ноль. Потенциал электрода считается положительным, если электрод заряжается более положительно, чем СВЭ, и отрицательным, если он заряжен более отрицательно, чем СВЭ.

Окислительно-восстановительные способности материалов сравнивают по *стандартным 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. 13.1 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 рекомендует Международный союз по чистой и прикладной химии (IUPAC). Электродная реакция записывается как реакция восстановления, то есть присоединения электронов.

Таблица 13.1. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 298 К

| Электрод | $\varphi^0, \text{В}$ | Электродная реакция |
|---|-----------------------|--|
| $\text{K}^+ \text{K}$ | -2,925 | $\text{K}^+ + e = \text{K}$ |
| $\text{Na}^+ \text{Na}$ | -2,714 | $\text{Na}^+ + e = \text{Na}$ |
| $\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$ | -0,763 | $0,5\text{Zn}^{2+} + e = 0,5\text{Zn}$ |
| $\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$ | 0,337 | $0,5\text{Cu}^{2+} + e = 0,5\text{Cu}$ |
| $\text{H}^+, \text{хингидрон} (\tau) \text{Pt}$ | 0,6996 | $0,5\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}^+ + e = 0,5\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ |
| $\text{Ag}^+ \text{Ag}$ | 0,7991 | $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ |

Величина стандартного электродного потенциала характеризует направление 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, активные металлы натрий и калий 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.

13.4. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

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. 13.2).

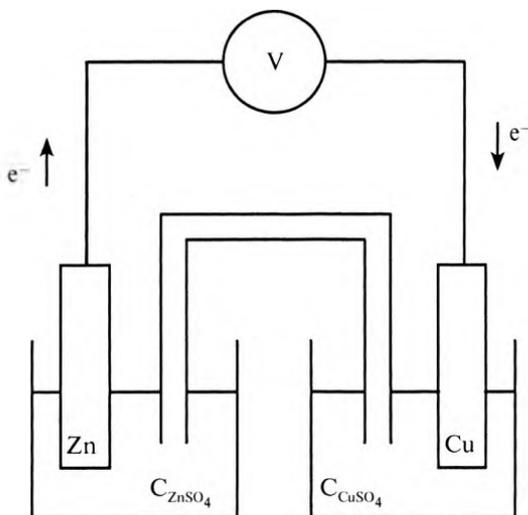


Рис. 13.2. Гальванический элемент Якоби

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 соединить 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 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 (то есть разность потенциалов при обратимых условиях его работы) называется электродвижущей силой (э.д.с.).

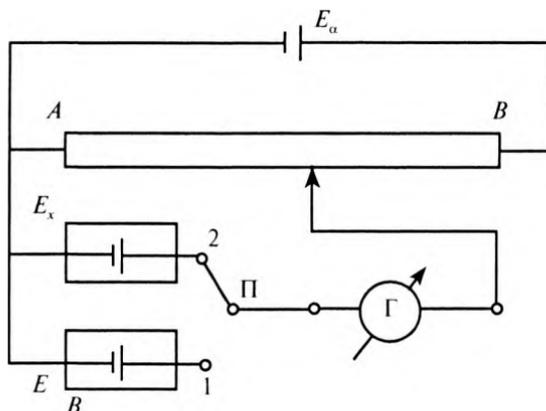


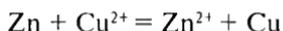
Рис. 13.3. Схема компенсационного метода измерения э.д.с.: E_x — измеряемая э.д.с.; E_α — противо-э.д.с.; AB — реохорд; E — эталонная э.д.с.; П — переключатель; Г — гальванометр

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 высокоомного вольтметра, либо компенсационным способом (рис. 13.3). В последнем случае навстречу измеряемой э.д.с. гальванического элемента включается другая э.д.с. (противо-э.д.с.), величина которой может редуцироваться. 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:



Медь восстанавливается 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.

§ 13.5. 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.

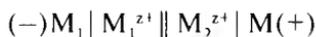
Обычно диффузионный потенциал играет паразитную роль, поэтому его стремятся уменьшить. Наиболее удобный путь уменьшения диффузионного потенциала — использование солевого мостика с хлористым калием для соединения двух растворов различных электролитов. Хлористый калий применяют потому, что подвижности 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. Поскольку 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*.

§ 13.6. СПОСОБЫ ОБОЗНАЧЕНИЙ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

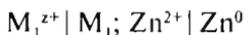
Химический гальванический элемент принято обозначать схемой:



Одной линией обозначают границы фаз типа «твердое тело — твердое тело» и «твердое тело — жидкость». Двумя линиями (или одной штриховой) — границу раздела двух растворов, то есть 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



и т.д.

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.

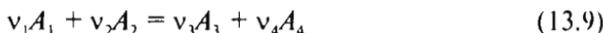
Если электрод не обменивает ионы с раствором, то его символ заключается в скобки. Например, электрод из платины, насыщенный водородом, погруженный в раствор HCl (водородный электрод), обозначают $(Pt)H_2 | HCl$.

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 (13.7) называют *уравнением Нернста*. Его иногда представляют с десятичным логарифмом и численным значением предлогарифмического множителя 0,0591, соответствующим $T = 298$ К:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{z} \lg \prod_i a_i^{v_i}. \quad (13.8)$$

Для реакции типа



уравнение Нернста приобретает вид:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{z} \lg \frac{a_{A_3}^{v_3} \cdot a_{A_4}^{v_4}}{a_{A_1}^{v_1} \cdot a_{A_2}^{v_2}}. \quad (13.10)$$

Если активности реагирующих веществ и продуктов реакции соответствуют активностям в равновесной смеси, то уравнение (13.7) переходит в соотношение

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K, \quad (13.11)$$

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 , так как 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:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{c_2}}{a_{c_1}}. \quad (13.12)$$

§ 13.8. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА

Химическую реакцию, протекающую в гальваническом элементе, можно разбить на две сопряженные реакции, проходящие на отдельных полуэлементах:



13.7. 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. на количество 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 (см. гл. 3):

$$\Delta G = -zFE. \quad (13.4)$$

Для самопроизвольной реакции изменение энергии Гиббса ΔG должно быть отрицательным, величина же э.д.с. всегда положительна, поэтому в (13.4) поставлен знак минус.

Уравнение химической реакции в гальваническом элементе можно написать:

$$\sum v_i A_i = 0. \quad (13.5)$$

Применяя к ней уравнение изотермы, получим:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}, \quad (13.6)$$

где a_i — активности реагирующих веществ и продуктов реакции при данных условиях.

Подставляя это выражение в (13.4) и вводя обозначение $\Delta G^0 = -zFE^0$ для реагирующих веществ и продуктов реакции в стандартных условиях, получаем:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}, \quad (13.7)$$

Соответственно им выражения для потенциалов отдельных электродов могут быть получены, как и уравнение Нернста, с помощью применения изотермы:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - \frac{RT}{(-z)F} \ln \frac{a_3^{y_1}}{a_1^{y_1}} = \varphi_1^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_3^{y_1}}{a_1^{y_1}}; \quad (13.15)$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_4^{y_2}}{a_2^{y_2}}. \quad (13.16)$$

На металлических электродах обычно протекает реакция типа $M^+ + ze = M$. Для нее с учетом того, что активность твердого вещества при данной температуре постоянна и равна единице, получим уравнение потенциала электрода, обратимого относительно катиона металла:

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^+}} = \varphi_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^+}. \quad (13.17)$$

Термин «обратимый относительный катион 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:

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{z-}. \quad (13.18)$$

Обобщением уравнений (13.15), (13.16) является выражение:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{окисл})}{a(\text{восстан})}. \quad (13.19)$$

Оно показывает, что потенциал электрода зависит от его природы (характеризуется стандартным потенциалом), температуры и активности ионов в данном растворе (последнее является основой концентрационного элемента).

§ 13.9. 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. § 13.3). Гальванический элемент, кроме исследуемого электрода, должен содержать электрод

сравнения, потенциал которого точно известен ($\varphi_{\text{срavn}}$) 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 представлять собой разность потенциалов исследуемого электрода и электрода сравнения:

$$E = |\varphi_{\text{раб}} - \varphi_{\text{срavn}}|. \quad (13.20)$$

Чтобы определить стандартный электродный потенциал φ^0 , исследуемый электрод требуется поместить в раствор с активностью потенциалобразующих ионов, равной единице. Например, для экспериментального определения $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ можно воспользоваться цинковым электродом, помещенным в раствор соли цинка с $a_{\text{ZnSO}_4} = 1$. В качестве второго электрода можно выбрать СВЭ (рис. 13.4), который представляет собой платиновую пластину (1), покрытую платиновой чернью для увеличения поверхности, погруженную в раствор (2) с активностью ионов водорода, равной единице.

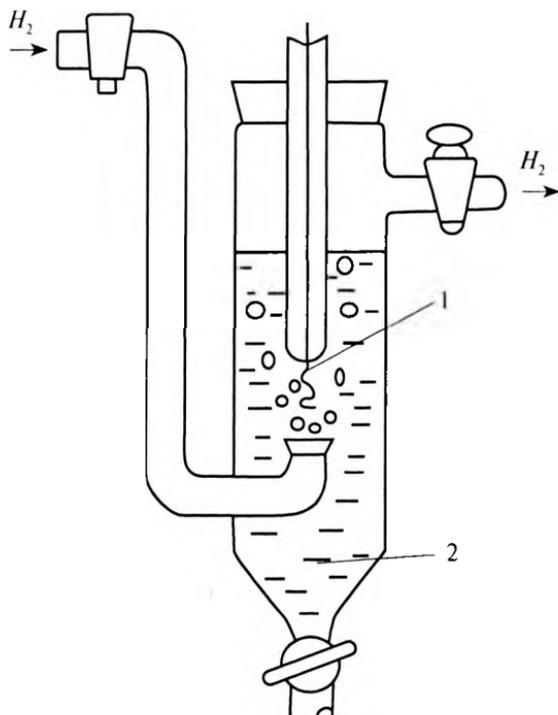


Рис. 13.4. Стандартный водородный электрод. См. пояснения в тексте

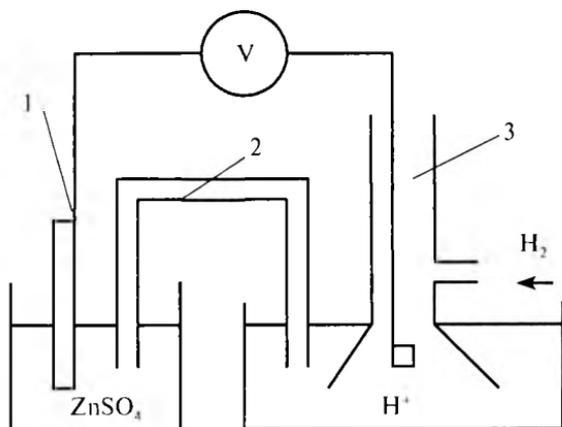


Рис. 13.5. Определение стандартного электродного потенциала: 1, 3 — цинковый и водородный электроды соответственно; 2 — солевой мостик

Платиновая пластинка омывается током водорода при давлении $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Раствор водородного электрода и ячейку, заполненную раствором сульфата цинка, необходимо электрически соединить солевым мостиком (рис. 13.5, 2). Обратите 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 ноль, поэтому в результате измерений получим:

$$E = \left| \varphi_{\text{Zn}^+/\text{Zn}}^0 \right|. \quad (13.21)$$

Знак $\varphi_{\text{Zn}^+/\text{Zn}}^0$ определяют по показателям вольтметра; в данном случае он отрицателен.

Пример 13.1.

Чему равен потенциал Ag — электрода, погруженного в 0,01 М раствор Ag^+ ?

Решение.

На электроде протекает реакция $\text{Ag}^0 - e = \text{Ag}^+$. Из табл. 13.1 находим $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,7991$ В. Согласно уравнению (13.17):

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,0591}{z} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,7991 + \frac{0,0591}{1} \lg 0,01 = 0,6809 \text{ В.}$$

Пример 13.2.

Рассчитайте э.д.с. элемента, составленного из полуэлементов:



Решение.

Э.д.с. составленного элемента является стандартной, так как активности ионов равны единице. Находим из табл. 13.1 стандартные электродные потенциалы и рассчитываем E^0 как разность стандартных потенциалов:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,337 - (-0,763) = 1,100 \text{ В.}$$

§ 13.10. 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 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.

Электродами сравнения называют такие электроды, потенциал которых точно известен, точно воспроизводим и не зависит от концентрации определяемых ионов, то есть 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. Поноселективные (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: $Zn | ZnSO_4$; $Cu | CuSO_4$; $Ag | AgNO_3$. Потенциалы электродов, обратимых относительно катиона, становятся более положительными с увеличением концентрации раствора, с которой они связаны уравнением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{M^+}}{a_{M^0}} \right) = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln(a_{M^+}). \quad (13.23)$$

Примером металлоидного электрода, обратимого относительно анионов, может служить селеновый электрод $Se | Se^{2-}$.

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 $\text{газ} + ze = \text{анион}$. Например, в кислородном электроде — $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$; в хлорном — $\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$. Их потенциал описывается выражением:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} RT \ln \left(\frac{a_{\text{газ}}}{a_{\text{анион}}} \right) = \varphi^0 - \frac{RT}{zF} RT \ln (a_{\text{анион}}). \quad (13.24)$$

Газовые электроды могут быть обратимыми и относительно катиона. Типичным примером такого электрода является водородный электрод (см. рис. 13.4), характеризующийся реакцией:



Электроды второго рода

Электродами 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 труднорастворимая 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 обозначают $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl}$. 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. 13.6).

Окислительно-восстановительным процессом на этом электроде является реакция:



Ей соответствует электродный потенциал [см. (13.24)]:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1 \cdot F} \ln a_{\text{Ag}^+}. \quad (13.27)$$

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.

Активности катионов и анионов в насыщенном растворе AgCl связаны произведением растворимости:

$$L = a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-} \quad (13.29)$$

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 (13.29) и подставить в (13.27), то получим уравнение для потенциала хлорсеребряного электрода:

$$\varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} (\ln L - \ln(a_{\text{Cl}^-})). \quad (13.30)$$

Обычно его представляют в более привычном виде:

$$\varphi = \varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \right), \quad (13.31)$$

где $\varphi_{\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}}^0 = \varphi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 + (RT/F) \ln L$ — эффективный стандартный потенциал хлорсеребряного электрода.

Хлорсеребряный электрод обратим относительно хлорид-ионов. В присутствии значительного количества хлорид-ионов, полученных при диссоциации KCl , равновесие (13.28) сильно смещено влево, концентрация ионов серебра становится весьма малой, а концентрацию ионов хлора можно считать равной концентрации растворенного KCl .

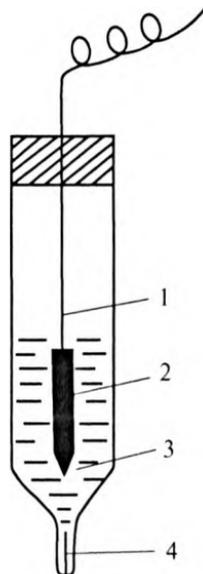


Рис. 13.6. Хлорсеребряный электрод: 1 — серебряная проволока; 2 — AgCl ; 3 — KCl ; 4 — микрошелл

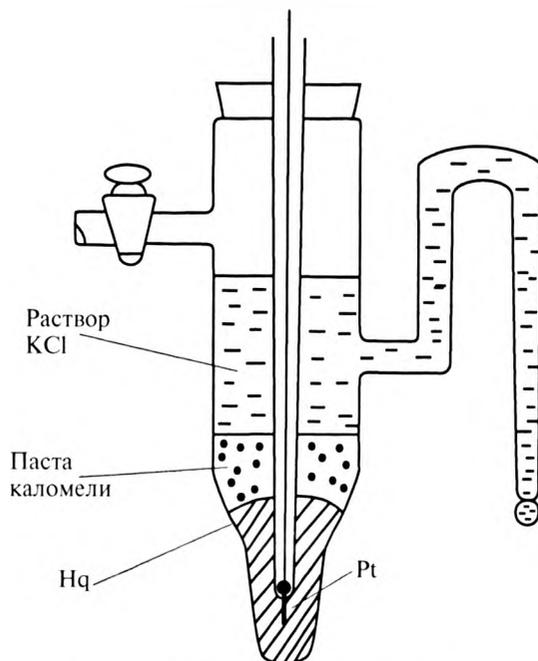


Рис. 13.7. Каломельный электрод

Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором KCl равен 0,2224 В при 298 К (другое название электрода — насыщенный хлорсеребряный электрод).

Микрошель в хлорсеребряном электроде играет роль солевого мостика и служит для обеспечения электрического контакта электрода с исследуемым раствором.

Каломельный электрод обозначают $(Pt)Hg^0 | Hg_2Cl_2 | KCl$. Он представляет собой смесь Hg и Hg_2Cl_2 , помещенную в сосуд, в дно которого 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 в насыщенном растворе KCl, а затем насыщенный раствор KCl. Сосуд закрывают пробкой с отверстием для вывода медного проводника (рис. 13.7).

В каломельном электроде, так же как в хлорсеребряном электроде, электроны восстанавливают катион (одновалентную ртуть) до металла

ионной (катионической); концентрацией же катионов управляют через потенциал электрода

Важнейшим восстановительным процессом электрода:



Важнейшим процессом диссоциации:



Суммарный процесс:



Из которого по формуле (13.16) получим:

$$\varphi = \varphi_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Cl}}} \right). \quad (13.35)$$

Установившийся электродный потенциал здесь, так же как у хлорсервированного электрода, носит эффективный характер; равен стандартному потенциалу восстановления катиона металлического ртути, но с учетом произведения растворимости каломели.

Потенциал каломельного электрода с насыщенным раствором KCl при 298 К равен 0,242 В.

Инерционно-восстановительные электроды

Все потенциалопределяющие электроды формируют потенциал на основе окислительно-восстановительных процессов, поэтому любой электрод может быть назван окислительно-восстановительным. Однако традиционно окислительно-восстановительным называют такие электроды, металл которых не участвует в окислительно-восстановительной реакции, а является только переносчиком электронов; процесс окисления-восстановления протекает между ионами, находящимися в растворе.

Электроды подобного рода получают опусканием инертного металла в раствор смеси электролитов, содержащих ионы разной степени окисления.

Уравнение электрода и уравнение

(части металлической); концентрацией же катионов управляют через активность хлора.

Окислительно-восстановительный процесс электрода:



Испомогательный процесс диссоциации:



Суммарный процесс:



Согласно которому из (13.16) получим:

$$\varphi = \varphi_{\text{HgCl}_2, \text{Hg}, \text{Cl}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Cl}}} \right). \quad (13.35)$$

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.

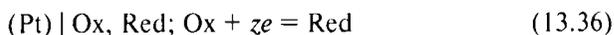
Потенциал каломельного электрода с насыщенным раствором KCl при 298 К равен 0,242 В.

Окислительно-восстановительные электроды

Все потенциалопределяющие 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 участвует 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 потенциалопределяющего процесса записывают в виде:



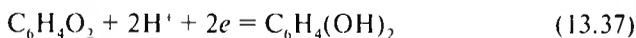
Примером окислительно-восстановительных электродов являются:



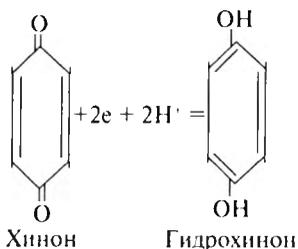
Наиболее широко применяемым окислительно-восстановительным электродом (редокс-электродом) является хингидронный электрод.

Хингидронный электрод обозначают $(Pt) | C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+$ или $(Pt) | X, H_2X, H^+$. 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 эквимольная смесь хинона и гидрохинона. Хингидрон труднорастворим в воде и кислых растворах, поэтому легко получается насыщенный раствор.

На хингидронном электроде протекает реакция



которой соответствует выражение для потенциала:



$$\varphi = \varphi_{X^+, HX, H}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_X a_H^2}{a_{HX}} \right) \quad (13.38)$$

Если принять, что коэффициенты активности хинона и гидрохинона равны, то активности хинона и гидрохинона будут одинаковы. Тогда уравнение (13.38) упрощается:

$$\varphi = \varphi_{X^+, HX, H}^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_H) = \varphi_{X^+, HX, H}^0 - \frac{RT}{F} pH. \quad (13.39)$$

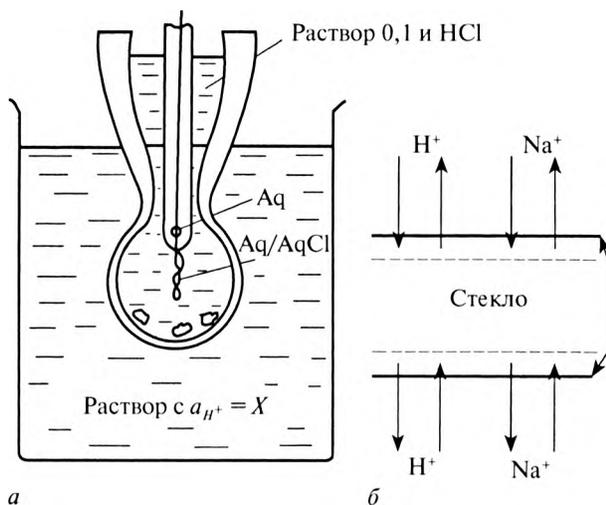


Рис. 13.8. Стеклянный электрод в растворе с неизвестной концентрацией ионов H^+ (а) и схема обмена ионов между двумя фазами (б)

Рассмотрим в качестве примера обмен катионов Na^+ на катионы H^+ . Каждый из ионов характеризуется своим коэффициентом распределения между фазами:

$$K_H = \frac{a_{H^+}^P}{a_{H^+}^C}; \quad (13.40)$$

$$K_{Na} = \frac{a_{Na^+}^P}{a_{Na^+}^C}, \quad (13.41)$$

где $a_{H^+}^C$, $a_{H^+}^P$ — равновесные активности катионов водорода в стекле и растворе соответственно; $a_{Na^+}^C$, $a_{Na^+}^P$ — равновесные активности катионов натрия в стекле и растворе соответственно.

Введем общую константу обмена, которую определим уравнением

$$K_{об} = \frac{K_H}{K_{Na}} = \frac{a_{H^+}^P a_{Na^+}^C}{a_{H^+}^C a_{Na^+}^P}. \quad (13.42)$$

Проведем преобразования (13.42) так, чтобы разделить активности разных фаз:

$$\frac{K_{об} a_{Na^+}^P}{a_{H^+}^P} = \frac{a_{Na^+}^C}{a_{H^+}^C}. \quad (13.43)$$

Стандартным потенциалом хингидронного электрода называется потенциал электрода с $a_x = a_{\text{Hx}} = a_{\text{H}} = 1$.

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 гидрокси-иона 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 обозначают $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}$. 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. 13.8).

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.

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 $a_{\text{H}^+}^p \gg K_{\text{об}} a_{\text{Na}^+}^p$ 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 (13.45) 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.

§ 13.11. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Электрические величины человечество научилось измерять с высокой точностью, вследствие чего результаты измерений, полученные при электрохимических исследованиях, более надежны, чем результаты, полученные многими другими 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 ΔG_r^0

Потенциометрическое определение изобарного потенциала реакции начинается с разделения окислительно-восстановительной реакции

Прибавим к левой и правой частям уравнения (13.43) по единице и получим к общему знаменателю:

$$a_{\text{H}}^{\text{C}}(a_{\text{H}}^{\text{P}} + K_{\text{ОБ}} a_{\text{Na}}^{\text{P}}) = a_{\text{H}}^{\text{P}}(a_{\text{Na}}^{\text{C}} + a_{\text{H}}^{\text{C}}). \quad (13.44)$$

Из (13.44) выразим отношение активностей, характеризующее распределение катионов водорода между раствором и стеклом:

$$\frac{a_{\text{H}}^{\text{P}}}{a_{\text{H}}^{\text{C}}} = \frac{(a_{\text{H}}^{\text{P}} + K_{\text{ОБ}} a_{\text{Na}}^{\text{P}})}{(a_{\text{Na}}^{\text{C}} + a_{\text{H}}^{\text{C}})}. \quad (13.45)$$

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:

$$\varphi = \varphi^0 + 0,0591 \cdot \lg \frac{a_{\text{H}}^{\text{P}}}{a_{\text{H}}^{\text{C}}}. \quad (13.46)$$

Величина φ^0 в (13.46) не будет, строго говоря, стандартным электродным потенциалом, но ее можно рассматривать в качестве некоторой эффективной величины, характерной для данного конкретного электрода.

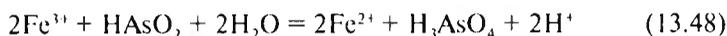
Подставив (13.46) в уравнение (13.45) и учтя, что сумма активностей катионов Na^+ и H^+ в стекле является величиной постоянной и что $a_{\text{H}}^{\text{C}} + K_{\text{ОБ}} a_{\text{Na}}^{\text{P}} = \text{const}$, окончательно получим:

$$\varphi = \varphi_{\text{Ф}}^0 + 0,0591 \cdot \lg a_{\text{H}}^{\text{P}}. \quad (13.47)$$

Чувствительностью к ионам водорода обладает только хорошо смоченная 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 гидратированного 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

на полуреакции. Затем подбираются электроды, на которых реализуются составленные полуреакции. Наконец, составляется гальванический элемент, измеряется его э.д.с. при активностях потенциалобразующих ионов (ПОИ), равных единице, и по уравнению (13.6) рассчитывается ΔG_r^0 .

Рассмотрим пример. Пусть анализируется реакция:



И ей соответствуют реакция восстановления:



и реакция окисления:



Обе полуреакции могут быть реализованы на окислительно-восстановительных электродах: железном и мышьяковом, а значит, гальванический элемент, пригодный для моделирования анализируемой реакции, может иметь следующий вид:



В (13.51) учтено, что в гальваническом элементе используются два раствора, которые должны быть пространственно разделены. Поэтому элемент (13.51) 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 ΔG_r^0 :

$$\Delta G^0 = -z FE^0. \quad (13.52)$$

Расчет теплового эффекта и изменения энтропии реакции гальванического элемента

Известно, что свободная энергия Гиббса является функцией температуры и давления. Ее полный дифференциал (см. гл. 3) имеет вид:

$$dG = -SdT + VdP. \quad (13.53)$$

Откуда следует, что

$$\Delta S_r^0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_r^0}{\partial T} \right)_p. \quad (13.54)$$

Подставляя в (13.54) выражение (13.52), получим уравнение:

$$\Delta S_r^0 = zF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p, \quad (13.55)$$

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:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0. \quad (13.56)$$

Подставив в это уравнение (13.52) и (13.55), получим:

$$\Delta H_r^0 = -zFE^0 + TzF \left(\frac{\partial E^0}{\partial T} \right)_p. \quad (13.57)$$

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 (13.11) позволяет на основе экспериментальных данных рассчитать константу равновесия реакции, реализованной в гальваническом элементе:

$$K = \exp \left(\frac{zFE^0}{RT} \right). \quad (13.58)$$

Определение константы диссоциации слабой кислоты

Для определения классической константы диссоциации используют буферные смеси, приготовленные на основе исследуемой кислоты. Величина рН такой смеси описывается уравнением:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \left(\frac{a_{\text{осн}}}{a_{\text{к-ты}}} \right). \quad (13.59)$$

При равенстве активностей кислоты и основания

$$\text{pH} = \text{p}K_a. \quad (13.60)$$

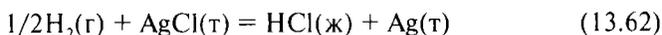
Из (13.60) следует, что для того, чтобы найти константу диссоциации, нужно измерить рН предварительно приготовленных серий буферных растворов. Для определения рН составляют элемент из индикаторного электрода (например, стеклянного) и электрода сравнения (например, хлорсеребряного).

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 используют хлороводородную кислоту, 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 э.д.с. такого элемента равна

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}. \quad (13.63)$$

Полагая, что $p = 1$, и учитывая, что по определению

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{HCl}}}{p_{\text{H}}^{1/2}}, \quad (13.64)$$

$$a_{\text{HCl}} = \gamma b_{\text{H}} \gamma b_{\text{Cl}} = b^2 \gamma_{\pm}^2, \quad (13.65)$$

где b — моляльность, а γ_{\pm} — средний коэффициент активности, получим:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln b^2 \gamma_{\pm}^2. \quad (13.66)$$

Уравнение (13.66) содержит две неизвестные величины: E^0 и γ_{\pm} . Их можно определить, измеряя э.д.с. в некотором интервале концентраций

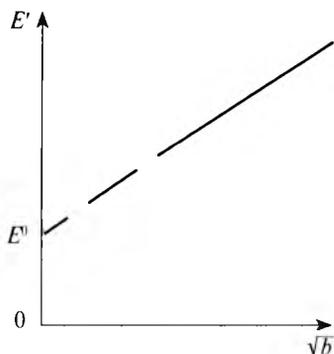


Рис. 13.9. Графическое определение среднего коэффициента активности 1,1-валентного электролита

хлороводородной кислоты. Если подставить в (13.66) численные значения, оно приобретает вид:

$$E + 0,1182 \lg b = E^0 - 0,1182 \lg \gamma_{\pm}. \quad (13.67)$$

Чтобы дальше анализировать уравнение, используем теорию Дебая–Хюккеля, которая дает явную зависимость коэффициента активности от концентрации:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_K z_A I^{1/2}, \quad (13.68)$$

где z_K , z_A — заряды катиона и аниона электролита, а I — ионная сила раствора, которую рассчитывают по формуле (11.24), и для 1, 1-валентного электролита равна его моляльности:

$$I = 0,5 \sum z_i^2 b_i = 0,5 (I^2 b + I^2 b) = b. \quad (13.69)$$

Подставляя (13.68) в (13.67), получим:

$$E + 0,1182 \lg b = E^0 + 0,0060 \sqrt{b}. \quad (13.70)$$

Обозначив левую часть (13.70) через E' , можно видеть, что она представляет собой линейную зависимость от \sqrt{b} . Экстраполируя эту зависимость к нулю, можно найти E^0 (рис. 13.9) (в рассматриваемом примере $E^0 = 0,2224$ В).

Теперь в уравнении (13.66) осталась одна неизвестная γ_{\pm} , и, следовательно, приготавливая растворы известной b и измеряя E' , мы можем определить коэффициент средней активности.

Определение буферных емкостей растворов

Согласно определению буферной емкости:

$$\pi = -\frac{dc_{\text{к-ты}}}{\Delta \text{pH}}; \quad (13.71)$$

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{\Delta \text{pH}}, \quad (13.72)$$

где dc прирост молярной концентрации эквивалента сильной кислоты или основания, вызвавший изменение ΔpH .

Из уравнения можно переписать, заменяя дифференциалы конечными приращениями

$$\pi = -\frac{dc_{\text{к-ты}}}{\Delta \text{pH}} = -\frac{V_{\text{к-ты}} c_{\text{к-ты}}}{V_6 \Delta \text{pH}}; \quad (13.73)$$

$$\pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{\Delta \text{pH}} = \frac{V_{\text{осн}} c_{\text{осн}}}{V_6 \Delta \text{pH}}; \quad (13.74)$$

где V_6, c_i — объем определяемого буферного раствора и молярная концентрация эквивалента добавляемой сильной кислоты (основания) соответственно.

Из (13.73) и (13.74) следует, что для определения буферной емкости раствора, то есть количества кислоты (щелочи) в молярных единицах эквивалента, добавленного к 1 л буферного раствора для изменения pH на единицу, необходимо составить любой гальванический элемент для определения pH и измерить pH до и после добавления кислоты (щелочи).

Пример 13.3.

Рассчитайте буферную емкость, если прибавление 0,5 мл раствора NaOH концентрации 2 моль/л к 10 мл раствора вызвало изменение pH на 0,3 ед.

Решение.

$$\pi = \frac{V_{\text{осн}} c_{\text{осн}}}{V_6 \Delta \text{pH}} = \frac{0,5 \cdot 2}{10 \cdot 0,3} = 333 \text{ ммоль/л.}$$

§ 13.12. 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. Второй электрод 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, то есть 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 титрантом. Титрант 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 точкой эквивалентности (ТЭ).

Точку эквивалентности можно найти, используя уравнение Нернста, описывающего зависимость равновесного потенциала электрода от состава раствора.

Титриметрические методы анализа, основанные на выявлении эквивалентного соотношения реагирующих веществ путем измерения окислительно-восстановительного потенциала исследуемой системы, называются *потенциометрическим титрованием*.

Для нахождения ТЭ в потенциометрическом титровании после добавления каждой порции титранта измеряют потенциал. Заметив объем, при котором наблюдается резкое изменение потенциала (скачок титрования), проводят точное титрование. Методика точного титрования заключается в том, что сразу добавляют почти весь необходимый объем титранта, а затем добавляют его маленькими порциями (по 0,10 мл из микробюретки или по 2–4 капли из обычной бюретки) до достижения резкого изменения потенциала и еще некоторый избыток. По полученным данным строят кривую титрования (рис. 13.10) в интегральном виде (*а*), в виде первой (*б*) и второй (*в*) производных и находят точку графически.

Гран предложил способ нахождения точки эквивалентности, основанный на спрямлении кривой титрования, и ее экстраполяции к оси абсцисс (рис. 13.10, *г*). Спрямленные ветви кривой титрования, в координатах: $(V_0 + V) 10^3 \Delta\varphi / \Xi^K - V$, пересекают ось объемов в точке эквивалентности. Здесь V_0 — исходный титруемый объем раствора; V — добавленный объем титранта; $\Delta\varphi$ — соответственное изменение потенциала индикаторного электрода; $\Xi = 2,3 RT/F$; F — число Фарадея; K — произвольная константа.

Реакцию титрования и соответственно гальванический элемент подбирают в зависимости от анализируемого иона.

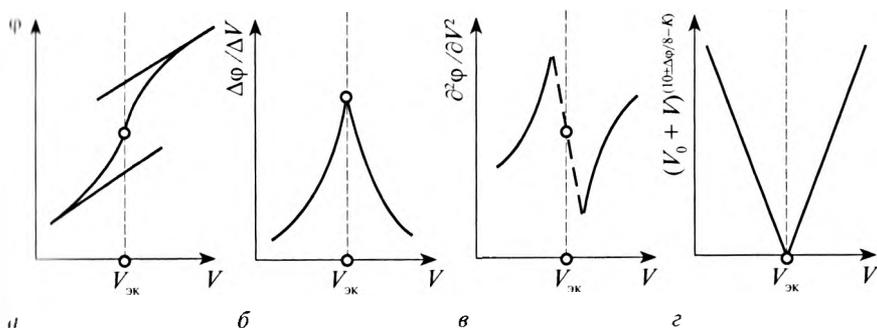


Рис. 13.10. Способы графического нахождения точки эквивалентности: *а* — по интегральной кривой титрования; *б* — по первой производной кривой титрования; *в* — по второй производной кривой титрования; *г* — по методу Грана

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, то есть 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 титрантом. Титрант 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 точкой эквивалентности (ТЭ).

Точку эквивалентности можно найти, используя уравнение Нернста, описывающего зависимость равновесного потенциала электрода от состава раствора.

Титриметрические методы анализа, основанные на выявлении эквивалентного соотношения реагирующих веществ путем измерения окислительно-восстановительного потенциала исследуемой системы, называются *потенциометрическим титрованием*.

Для нахождения ТЭ в потенциометрическом титровании после добавления каждой порции титранта измеряют потенциал. Заметив объем, при котором наблюдается резкое изменение потенциала (скачок титрования), проводят точное титрование. Методика точного титрования заключается в том, что сразу добавляют почти весь необходимый объем титранта, а затем добавляют его маленькими порциями (по 0,10 мл из микробюретки или по 2–4 капли из обычной бюретки) до приближения резкого изменения потенциала и еще некоторый избыток. По полученным данным строят кривую титрования (рис. 13.10) в интегральном виде (*a*), в виде первой (*b*) и второй (*в*) производных и находят точку графически.

Гран предложил способ нахождения точки эквивалентности, основанный на спрямлении кривой титрования, и ее экстраполяции к оси абсцисс (рис. 13.10, *з*). Спрямленные ветви кривой титрования, в координатах: $(V_0 + V) 10^{\pm \Delta\phi / \Xi \cdot K} - V$, пересекают ось объемов в точке эквивалентности. Здесь V_0 — исходный титруемый объем раствора; V — добавленный объем титранта; $\Delta\phi$ — соответствующее изменение потенциала индикаторного электрода; $\Xi = 2,3 RT/F$; F — число Фарадея; K — произвольная константа.

Реакцию титрования и соответственно гальванический элемент подбирают в зависимости от анализируемого иона.

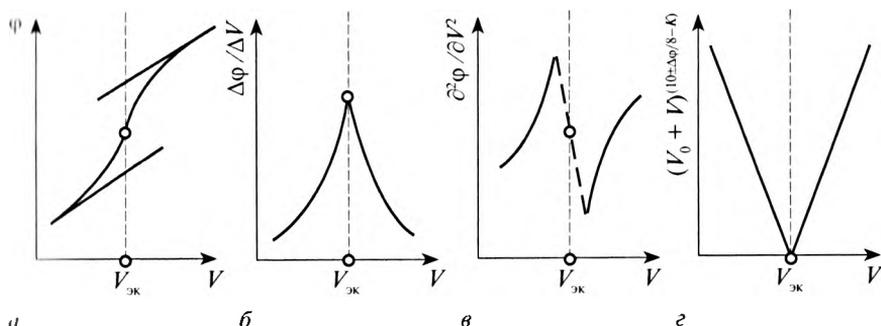


Рис. 13.10. Способы графического нахождения точки эквивалентности: *a* — по интегральной кривой титрования; *b* — по первой производной кривой титрования; *в* — по второй производной кривой титрования; *з* — по методу Грана

В зависимости от выбранной реакции потенциометрические методы титрования классифицируют на кислотно-основное, осадительное, комплексометрическое и окислительно-восстановительное титрование.

Кислотно-основное титрование

В качестве реакции титрования в кислотно-основном потенциометрическом титровании используется кислотно-основная реакция, то есть реакция с участием протонов. Следовательно, кривая титрования в кислотно-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. Реакция осаждения, выбранная для титрования, должна протекать быстро и количественно. Величина скачка кривой титрования зависит от растворимости образующейся малорастворимой соли и концентрации титруемого раствора; она тем больше, чем меньше значение константы растворимости и больше концентрация раствора.

Осадительное титрование наиболее часто используют для определения хлорид-, бромид- и иодид-ионов.

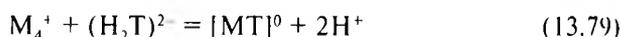
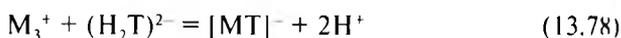
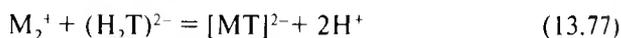
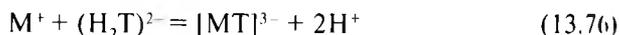
В качестве индикаторных электродов обычно применяют металлические электроды, а в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный или каломельный.

Комплексометрическое титрование (комплексометрия)

Комплексометрия представляет собой разновидность титрометрического анализа, использующего реакцию образования комплексных соединений.

Характерной особенностью комплексных соединений является наличие в них ковалентной химической связи, сформированной по донорно-акцепторному механизму, когда один из реагентов — лиганд — пре-

в соотношении 1:1 и с вытеснением двух протонов независимо от заряда катиона металла:



Учитывая обратимость этого взаимодействия, необходимо поддерживать определенное значение рН для обеспечения полного протекания аналитической реакции. Оптимальное значение рН определяется устойчивостью комплекса и растворимостью гидроксида определяемого металла.

Для установления точки эквивалентности в качестве индикаторного электрода в комплексонометрии применяют металлические или ионоселективные электроды.

Трилонометрия широко используется в санитарно-клиническом анализе для определения кальция, цинка, магния, железа в фармацевтических препаратах, общего кальция в сыворотке крови, костях и хрящах, а также при анализе жесткости воды, обусловленной наличием в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

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 редокс-электрода 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).

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциометрией и титрометрией с визуальными индикаторами. В отличие от прямой потенциометрии здесь нет искажений результатов за счет диффузионного потенциала, его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования вдоль оси потенциалов.

представляет электронную пару, а другой — комплексообразователь — ее принимает. Лиганд исполняет роль донора, а комплексообразователь — акцептора.

Комплексообразователь обычно представляет собой атом или ион d и f металлов (например, Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+}). Они имеют много свободных атомных орбиталей на валентном уровне и достаточно большой заряд ядра, за счет которого способны притягивать электронные пары. Число свободных атомных орбиталей, предоставляемых комплексообразователем, определяет его координационное число. Значение координационного числа комплексообразователя зависит от многих факторов, но обычно оно равно удвоенному заряду иона комплексообразователя. Наиболее характерные координационные числа — 2, 4 и 6.

Лигандами, как правило, являются ионы или молекулы, содержащие свободные электронные пары или достаточно подвижные π -электронные пары. В качестве примера можно назвать ионы F^- , Cl^- , OH^- , CN^- , RCOO^- или лиганды молекулы H_2O , ROH , NH_3 , CO , RNYR .

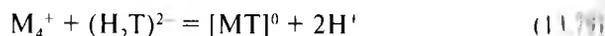
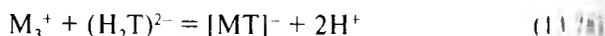
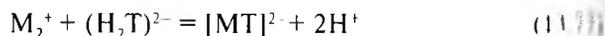
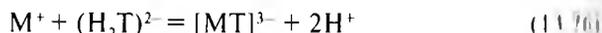
По числу связей, образуемых лигандом с комплексообразователем, лиганды делятся на моно-, би- и полидекантные. Все вышеуказанные лиганды являются монодекантными, так как они выступают донорами только одной электронной пары.

В соответствии со своей декантностью лиганд может образовывать соответствующее число связей с комплексообразователями.

Среди реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути(II), фторидов алюминия, циркония, тория и цианидов некоторых тяжелых металлов, на образовании которых основаны методы меркуметрии, фторидометрии и цианидометрии.

Многие полидекантные лиганды реагируют с ионами металлов в простом стехиометрическом соотношении (чаще всего 1:1). Титрование с использованием полидекантных органических реагентов называют комплексометрией. В аналитической практике в качестве комплексона чаще всего используют трилон Б, обозначаемый для краткости $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$. Этот декантный лиганд образует очень устойчивые комплексные соединения с большинством катионов металлов. Метод комплексометрии на основе трилона Б называется *трилонометрией*. Наиболее ценным свойством трилона Б является его способность образовывать очень устойчивые бесцветные комплексы с катионами большинства металлов, при этом реакция всегда протекает

в соотношении 1:1 и с вытеснением двух протонов независимо от ряда катиона металла:



Учитывая обратимость этого взаимодействия, необходимо поддерживать определенное значение рН для обеспечения полного протекания аналитической реакции. Оптимальное значение рН определяется устойчивостью комплекса и растворимостью гидроксида определяемого металла.

Для установления точки эквивалентности в качестве индикаторного электрода в комплексонометрии применяют металлические или ионоселективные электроды.

Трилонометрия широко используется в санитарно-клиническом анализе для определения кальция, цинка, магния, железа в фармацевтических препаратах, общего кальция в сыворотке крови, костях и хрящах, а также при анализе жесткости воды, обусловленной наличием в ней ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

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 редокс-электрода 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).

Метод потенциометрического титрования имеет ряд преимуществ перед прямой потенциметрией и титрометрией с визуальными индикаторами. В отличие от прямой потенциметрии здесь нет искажений результатов за счет диффузионного потенциала, его влияние проявляется лишь в смещении кривой титрования вдоль оси потенциалов.

Кроме того, нет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона.

К числу преимуществ перед визуальным титрованием прежде всего относятся исключение субъективных ошибок, возможность анализа мутных и окрашенных растворов, возможность дифференцированного титрования компонентов смеси и сравнительно простая автоматизация.

§ 13.13. СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Современные химические источники тока (ХИТ) включают первичные химические источники тока, вторичные источники тока и топливные элементы. Первичные химические источники тока (*первичные ХИТ*) вырабатывают электрический ток, преобразуя энергию необратимых химических реакций, и их невозможно перезарядить. Вторичные химические источники тока (*вторичные ХИТ*) — аккумуляторы — перезаряжаемые гальванические элементы; их можно перезарядить с помощью внешнего источника тока. Топливные элементы (*электрохимические генераторы*) — гальванические элементы с проточными реагентами.

Все ХИТ по типу используемого электролита подразделяют на кислотные, щелочные и солевые; по выпускаемому объему — на опытные и производимые в больших масштабах. Из первичных ХИТ в больших масштабах выпускают только марганцево-цинковые и литиевые ХИТ.

Марганцево-цинковый химический источник тока с солевым электродом

Анодом служит цинк, являющийся корпусом ХИТ, активным веществом катода — электролитический диоксид марганца, электролитом — хлорид цинка. Электролит находится в загущенном состоянии или в микропорах специального вещества.

Токообразующая реакция, протекающая в марганцево-цинковом ХИТ, представляется уравнением:



Достоинствами элемента являются низкая себестоимость и большое разнообразие выпускаемых модификаций. Главный недостаток — низкая емкость (небольшое время, которое элемент может питать подключенную нагрузку).

100

100

100

100

Время титрования не имеет необходимости знать коэффициент активности определяемого иона.

В отличие от преимуществ перед визуальным титрованием прежде всего исключение субъективных ошибок, возможность анализа мутных и окрашенных растворов, возможность дифференцированного титрования компонентов смеси и сравнительно простая автоматизация.

11.13. СОВРЕМЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Современные химические источники тока (ХИТ) включают первичные химические источники тока, вторичные источники тока и топливные элементы. Первичные химические источники тока (*первичные ХИТ*) вырабатывают электрический ток, преобразуя энергию необратимых химических реакций, и их невозможно перезарядить. Вторичные химические источники тока (*вторичные ХИТ*) — аккумуляторы — перезарядяемые гальванические элементы; их можно перезарядить с помощью внешнего источника тока. Топливные элементы (*электрохимические генераторы*) — гальванические элементы с проточными реагентами.

Все ХИТ по типу используемого электролита подразделяют на кислотные, щелочные и солевые; по выпускаемому объему — на опытные и пригодные в больших масштабах. Из первичных ХИТ в больших масштабах выпускают только марганцево-цинковые и литиевые ХИТ.

Марганцево-цинковый химический источник тока с жидким электродом

Анодом служит цинк, являющийся корпусом ХИТ, активным веществом катода — электролитический диоксид марганца, электролитом — хлорид цинка. Электролит находится в загущенном состоянии в виде порохом специального вещества.

Образующая реакция, протекающая в марганцево-цинковом ХИТ, представляется уравнением:

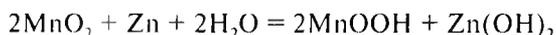


Достоинствами элемента являются низкая себестоимость и большое разнообразие выпускаемых модификаций. Главный недостаток — малая емкость (небольшое время, которое элемент может питать номинальную нагрузку).

Марганцево-цинковый химический источник тока с щелочным электродом

Анодом является порошковый цинк, катодом — диоксид марганца. В качестве электролита используют либо гелеобразный КОН, либо КОН в микропорах специального вещества.

Токообразующая реакция элемента представляется уравнением:



Марганцево-цинковые ХИТ отличаются большой емкостью.

Литий-ионный аккумулятор

Литий-ионный аккумулятор — самый популярный тип аккумуляторов в современной бытовой технике (телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и т.д.), в электромобилях и других энергетических системах.

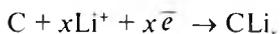
Аккумулятор состоит из электродов, разделенных пористым материалом, пропитанным электролитом. В качестве отрицательного электрода (анода) используют медную фольгу, покрытую слоем графита, а в качестве положительного (катода) — алюминиевую фольгу, покрытую слоем оксида лития.

Переносчиком заряда в аккумуляторе является положительно заряженный ион лития, который способен встраиваться в кристаллическую решетку других материалов (например, в графит, окислы и соли металлов) с образованием химической связи.

Литий-ионные аккумуляторы отличаются друг от друга типом катодного материала. Сегодня в массовом производстве используют три класса катодных материалов:

- ▶ кобальтат лития — LiCoO_2 ;
- ▶ литий-марганцевую шпинель — LiMn_2O_4 ;
- ▶ литий-феррофосфат — LiFePO_4 .

В качестве примера рассмотрим аккумулятор с электродным материалом из кобальтата лития (рис. 13.11). При заряде такого аккумулятора происходит встраивание ионов лития в кристаллическую решетку углеродного материала (реакция на отрицательном электроде):



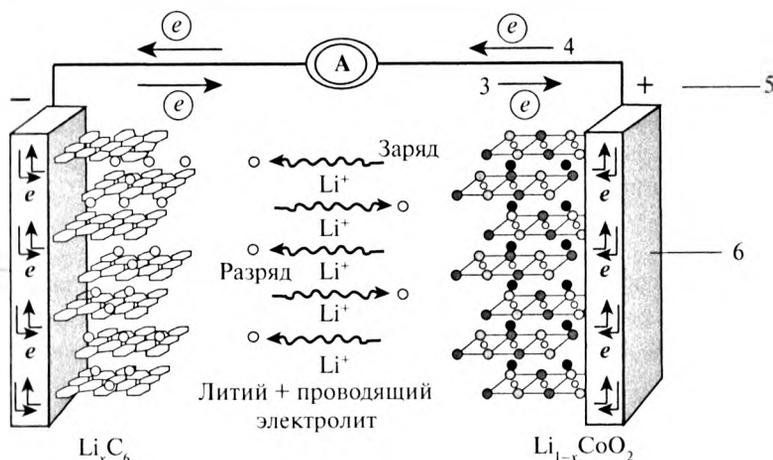
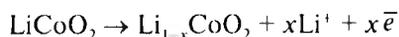


Рис. 13.11. Литий-ионный аккумулятор: ● — O (кислород); — Co (кобальт); ● — C (уголь); ○ — Li^+ (ион лития); e — электрон; 1 — медный отрицательный токосъемник; 2 — отрицательный электрод; 3 — разряд; 4 — заряд; 5 — положительный электрод; 6 — алюминиевый положительный токосъемник

и привлечение ионов лития из оксида лития (реакция на положительном электроде):



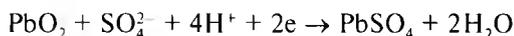
При разряде аккумулятора происходит обратное: извлечение ионов лития из углеродного материала и встраивание ионов лития в электрод из оксида лития.

Описанные процессы различаются тем, что в них отсутствует металлический литий, а процессы заряда–разряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой, поэтому такие аккумуляторы называют литийионными (см. рис. 10.4).

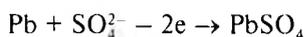
Свинцовый кислотный аккумулятор

Свинцовый аккумулятор представляет собой конструкцию, в которой в раствор серной кислоты опущены два электрода: один из металлического свинца и один из диоксида свинца. Ионы свинца легче покидают свинец, чем диоксид свинца (у свинца больше склонность к окислению), поэтому в равновесии их больше покидают свинцовый электрод. Это значит на свинцовом электроде останется больше

нескомпенсированных электронов, чем на электроде из диоксида. При замыкании внешней цепи в силу разной концентрации электроны побегут от свинцового электрода на электрод из диоксида свинца. Но они на электроде из диоксида свинца будут лишние, их число нужно как-то уменьшить. И они расходуются — вступают в реакцию восстановления:



но как только электроны «убежали» с свинцового электрода, на нем нарушилось равновесие — электронов стало мало; чтобы компенсировать недостаток, возникает реакция окисления на свинцовом электроде:

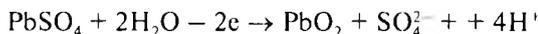


Появляются новые электроны, они вновь бегут на катод, там они вновь вступают в реакцию восстановления, и процесс повторяется.

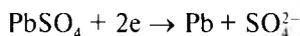
При разряде аккумулятора из электролита расходуется серная кислота и выделяется относительно более легкая вода, плотность электролита падает.

При зарядке аккумулятора реакции идут в обратную сторону.

Реакция на электроде из диоксида свинца:



Реакция на свинцовом электроде:



Никель-цинковый аккумулятор

В никель-цинковом аккумуляторе, вторичном ХИТ, в качестве анода используется цинк, в качестве катода — окись никеля, а в качестве электролита — гидроксид калия с добавкой гидроксида лития. Активная масса состоит из высокодисперсных порошков.

Преобразование энергии осуществляется в результате реакции:

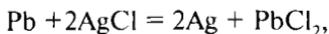


К достоинствам аккумулятора относятся большие емкость и напряжение, наибольшее из всех выпускаемых промышленно щелочных аккумуляторов; к недостаткам — небольшой ресурс (250–370 циклов заряд–разряд).

Перспективы ХИТ сегодня связывают с серно-натриевыми и никеле-вторидно-натриевыми аккумуляторами, позволяющими получать высокую емкость ХИТ при малой массе и малых габаритах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
7. Что называется первичным, а что вторичным химическим источником тока?
8. Какой вид комплексометрии получил наиболее широкое применение?
9. Требуется определить термодинамические характеристики реакции (стандартный тепловой эффект ΔH^0 ; стандартный изобарный потенциал ΔG^0 и стандартное изменение энтропии ΔS^0)



протекающей в гальваническом элементе при 298 К, если известно, что стандартная э.д.с. гальванического элемента при $T = 296$ К равна $E^0 = 0,49037$ В, а при $T = 300$ К — $E^0 = 0,48963$ В.

Ответ: $\Delta H^0 = -1,05 \cdot 10^5$ Дж;
 $\Delta G^0 = -9,46 \cdot 10^4$ Дж;
 $\Delta S^0 = -34,899$ Дж/град.

Глава 14

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

§ 14.1. 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 .

§ 14.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называют процесс, в котором химические реакции происходят при пропускании электрического тока. Он, по сути дела, обратен процессам, происходящим в гальваническом элементе. При электролизе в системе протекает электрический ток, поэтому электролиз является процессом неравновесным.

Наиболее общая схема электролиза состоит в следующем. Ионы электролита, достигая соответствующих электродов (катионы — катода, анионы — анода), в результате взаимодействия с ними уменьшают свой заряд, превращаясь в нейтральные атомы, которые осаждаются 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, то есть на аноде всегда происходит окисление.

Катод (отрицательный электрод) обладает избыточными электронами по сравнению с его материалом в электрически нейтральном состоянии, поэтому он легко отдает электроны, то есть на катоде всегда происходит восстановление.

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 отрыванию электронов с поверхности металла внутрь. В результате облегчается непосредственное взаимодействие раствора с положительными ионами, составляющими решетку металлического кристалла. Это способствует переходу ионов в раствор, то есть 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 132,26 кДж/моль. При электролизе же эта реакция легко реализуется.

Существует 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.

§ 14.3. 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.

$$m = \mathcal{E} \cdot q, \quad (14.1)$$

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 моля эквивалентов любого вещества необходимо пропустить через раствор одно и то же количество электричества. Эта величина, равная 96 500 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:

$$\mathcal{E} = M_{1/z} \frac{1}{F}. \quad (14.2)$$

Учитывая связь $M_{1/z}$ с молярной массой M , можно записать:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{z} \frac{1}{F}, \quad (14.3)$$

где z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции.

Объединяя формулы (14.1) и (14.3), получим выражение закона Фарадея, обычно применяемое на практике:

$$m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{z} \cdot q. \quad (14.4)$$

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 выделяться по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{m \cdot F \cdot z}{i \cdot t \cdot M} \cdot 100, \quad (14.5)$$

где i , t — ток и время электролиза соответственно.

§ 14.4. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Скорость электрохимических процессов определяется количеством вещества, изменившимся за единицу времени:

$$v = \pm \frac{dm}{dt}. \quad (14.6)$$

Поскольку между массой прореагировавшего вещества и количеством прошедшего электричества существует прямая пропорциональность, то, используя равенство (14.1), можно написать:

$$v = \mathcal{E} \frac{dq}{dt} = \mathcal{E} \cdot i, \quad (14.7)$$

то есть скорость электрохимической реакции пропорциональна току электролиза.

Все электрохимические реакции протекают на границе раздела электрод — раствор электролита, поэтому их скорость зависит от площади раздела S . Ток, протекающий через единицу поверхности, называют *плотностью тока* j :

$$j = \frac{i}{S}. \quad (14.8)$$

§ 14.5. КУЛОНОМЕТРИЯ

Законы электролиза Фарадея стали основой для методов анализа, получивших название кулонометрических.

Электрохимические методы анализа, основанные на использовании законов Фарадея, называются кулонометрическими методами анализа (другое название — кулонометрия).

Кулонометрический анализ заключается в определении количества электричества, расходуемого в ходе электрохимической реакции, осуществляемой в электролитической ячейке (рис. 14.1).

По методике выполнения кулонометрических определений различают прямую и косвенную кулонометрию, или кулонометрическое титрование.

По способу электролиза различают гальваностатическую кулонометрию и потенциостатическую кулонометрию.

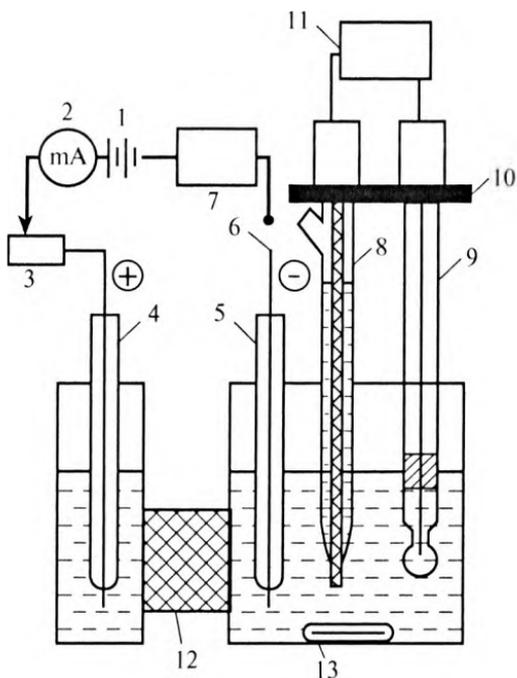


Рис. 14.1. Схема установки для кулонометрического титрования: 1 — источник постоянного тока; 2 — миллиамперметр; 3 — потенциометр для регулировки тока; 4 — генерирующий электрод (анод); 5 — генерирующий электрод (катод); 6 — тумблер; 7 — кулонометрический интегратор; 8 — хлорсеребряный электрод сравнения; 9 — стеклянный индикаторный электрод; 10 — держатель электродов; 11 — pH-метр; 12 — перегородка из агар-агара; 13 — стержень магнитной мешалки

Прямая кулонометрия пригодна для определения электроактивных веществ, поскольку в его основе лежит непосредственное электропревращение вещества на электроде. Прямые кулонометрические измерения можно проводить, поддерживая постоянной либо силу тока (гальваностатическая кулонометрия), либо потенциал рабочего электрода (потенциостатическая кулонометрия).

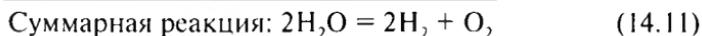
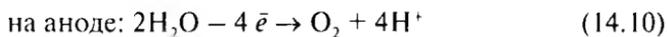
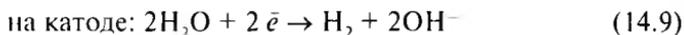
Прямую гальваностатическую кулонометрию применяют сравнительно редко. При использовании этого метода определяемое вещество должно быть предварительно выделено на электроде в виде металла или оксида. Тем не менее этот метод удобен, например, при определении толщины металлических покрытий. В этом случае рабочим электродом служит изучаемый образец. Как только весь определяемый металл будет удален с электрода в виде ионов M^+ , произойдет скачок потенциала, свидетельствующий об окончании электродной реакции $M \rightarrow M^+$. Массу определяемого металла находят, измерив время до скачка потенциала.

Чаще применяют *прямую потенциостатическую кулонометрию*. Здесь очень важно правильно выбрать потенциал электрода, чтобы исключить протекание конкурирующих реакций и обеспечить 100% выход по току, поэтому определению предшествует изучение зависимости потенциала электрода от тока, протекающего через систему. В процессе электролиза при постоянном потенциале сила тока уменьшается экспоненциально, в соответствии с уменьшением концентрации электроактивного вещества. Электролиз ведут до достижения остаточного тока, величина которого определяется требуемой точностью. Если задаются погрешностью 1%, то электролиз можно считать завершенным тогда, когда ток, по сравнению с исходным, уменьшится в 100 раз; если требуется точность 0,1% — ждут, когда ток уменьшится в 1000 раз, и т.д.

Прямая кулонометрия является высокочувствительным и высокоточным методом анализа. С его помощью возможно определение массы до 10^{-9} г с общей погрешностью в несколько десятых долей процента.

Кулонометрическое титрование проводят, поддерживая постоянной силу тока. В процессе титрования определяемое вещество реагирует с титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на электроде. Такой титрант называют электрогенерированным кулонометрическим титрантом, а электрод, на котором его получают, — генераторным электродом. Электрогенерированный титрант можно получать непосредственно в ячейке для титрования (внутренняя генерация) или в отдельном устройстве (внешняя генерация),

а затем вводить его в кулонометрическую ячейку. К последнему способу прибегают тогда, когда по каким-то причинам внутренняя генерация невозможна. Кулонометрическое титрование применяют для определения и электроактивных и электронеактивных веществ. Например, с его помощью можно определить содержание хлороводородной кислоты в растворе. Эксперимент проводят в условиях, обеспечивающих протекание реакций:



Электролиз проводят в ячейке (см. рис. 14.1) с разделенными агар-агаровой перегородкой катодным и анодным пространствами. Это необходимо для того, чтобы ионы OH^- катодной части ячейки и H^+ анодной части не реагировали друг с другом.

Аликвоту исследуемого раствора хлороводородной кислоты вводят в катодную часть ячейки и титруют электрохимически генерируемыми ионами гидроксила, которые образуются в результате электролиза воды на катоде. Конечная точка титрования определяется потенциометрически, а количество электричества, протекающего через ячейку в процессе нейтрализации кислоты, — с помощью кулонометрического интегратора.

Содержание хлороводородной кислоты в исследуемом растворе рассчитывают по закону Фарадея [см. (14.4)].

К числу преимуществ перед другими видами титрования в первую очередь следует отнести то, что нет никаких проблем с приготовлением, стандартизацией и хранением титранта. Кроме того, при генерации можно получать такие титранты, которые обычным способом получить либо достаточно сложно [например, стандартный раствор Fe(II)], либо практически невозможно (стандартный раствор Cl_2).

§ 14.6. 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 происходит 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» применяют и к данному процессу электролиза в целом (*перенапряжение при электролизе*), и к отдельным электродным процессам в отдельности (*перенапряжение на электродах*). Он же используется для характеристики величины перенапряжения.

Перенапряжение при электролизе равно разности между напряжением, приложенным к электродам, и э.д.с. 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.

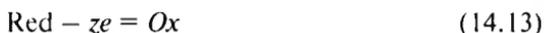
Опытным путем установлено, что большие значения перенапряжения свойственны процессам выделения газов. Причем величина перенапряжения существенно зависит от материала электрода и состояния его поверхности.

§ 14.7. 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 $\Delta\varphi$ имеет знак плюс (рис. 14.2). Для катодного процесса потенциал электрода под током более отрицателен, чем равновесный потенциал, и $\Delta\varphi$ 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 происходить на любой его стадии, ибо это процесс многостадийный. Каждая из стадий в различной степени замедляет электродную реакцию. Лимитировать общую

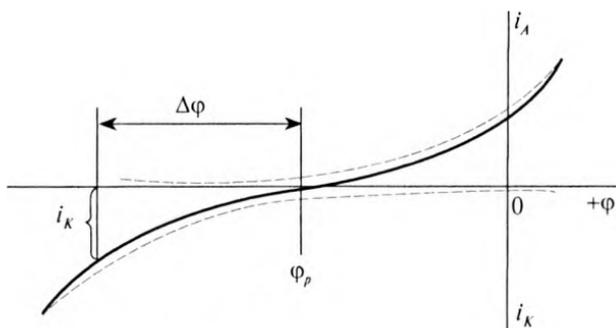


Рис. 14.2. Поляризационные кривые

скорость процесса может в принципе любая стадия. В упрощенной схеме можно рассматривать только две обязательные стадии: разряд (ионизацию) и массоперенос, то есть 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).

Замедленность стадии «разряд, ионизация» указывает на то, что протекание реакции возможно лишь для частиц, обладающих, по сравнению со средней, некоторой дополнительной энергией. Величиной дополнительной энергии $\Delta\phi$, энергии, которую нужно сообщить электроду для протекания процесса с заметной скоростью, количественно характеризует кинетическую поляризацию:

$$\Delta\phi = \phi - \phi_0 \big|_{1-0} \quad (14.14)$$

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 разным. 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, используют 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.

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 означает уменьшение потенциала электрода. Катод становится более отрицательным:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln c^* \quad (14.15)$$

Аналогичным путем можно показать, что при пропускании через систему тока концентрация ПОИ у анода возрастает. Следовательно, в соответствии с (14.15) 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: полярографии, амперометрического титрования, вольтамперметрии. В этом случае стремятся создать условия для ее максимального проявления за счет высокой плотности тока на индикаторном электроде и проведения измерений в разбавленном непрерывно перемешиваемом растворе.

§ 14.8. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Классическая полярография основана на изучении вольт-амперных кривых, полученных при электролизе раствора, в котором присутствуют электровосстанавливающиеся или электроокисляющиеся, то есть электроактивные, вещества. Принципиальная схема полярографической установки показана на рис. 14.3.

В классической полярографии в качестве катода очень часто используют ртутный капающий микрокатод. 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 (4) и к этой системе прикладывают разность потенциалов

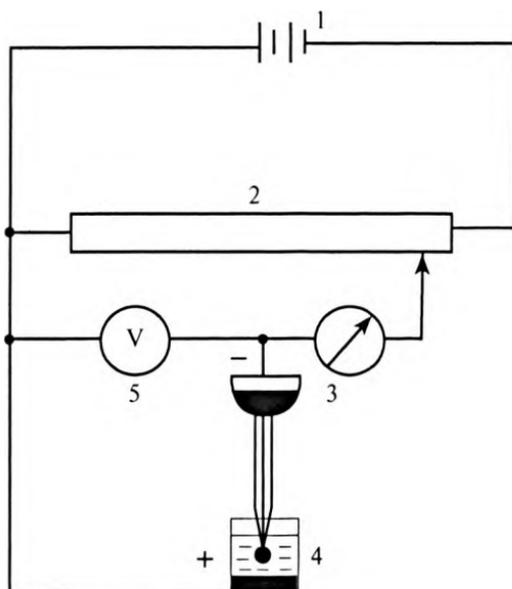


Рис. 14.3. Схема установки для полярографии

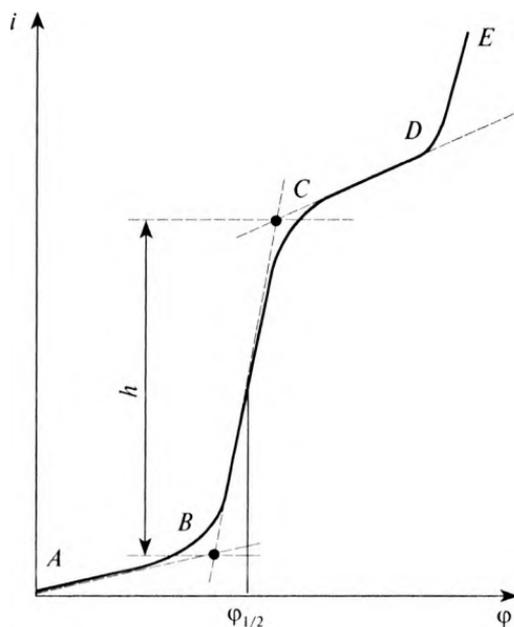


Рис. 14.4. Полярографическая кривая

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. 14.4). Величину силы тока, проходящего через ячейку, регулируют перемещением движка потенциометра (2).

Напряжение E , поданное на ячейку, создает поляризацию электродов $\Delta\phi$ и расходуется на преодоление омического сопротивления электролита iR в ячейке:

$$E = \Delta\phi + iR. \quad (14.16)$$

Рассмотрим полярографирование на примере водного раствора CuSO_4 . На катоде возможно протекание двух процессов: разряд Cu^{2+} и ионов H^+ . Поскольку потенциал $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ более положителен, чем $\phi_{\text{H}^2+,\text{H}_2}^0 = 0$, то в области небольших плотностей тока при низких катодных потенциалах будет происходить выделение меди (см. рис. 14.4, участок BCD).

По мере повышения плотности тока концентрация ионов меди у катода падает, что сопровождается ростом катодного потенциала [см. (14.15)]. При предельной плотности тока $i_{\text{пр}}$ концентрация у катода

равна нулю. Тогда, в соответствии с (14.15), 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. 14.4). При значениях плотности тока, превышающих предельное, одновременно протекают два процесса: выделение меди и выделение водорода.

В полярографии процесс проводят в условиях, когда в растворе наряду с ПОИ 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 в растворе линейной зависимостью, на которой и основывают количественный анализ в полярографии.

$$i_d = Kc, \quad (14.17)$$

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 предложил в 1922 г. чешский ученый Гейровский.

§ 14.9. 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, каломельный) 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. (14.17)].

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. 14.5, *a* приведены полярографические кривые растворов соли цинка разной концентрации. Если, исходя из приведенных поля-

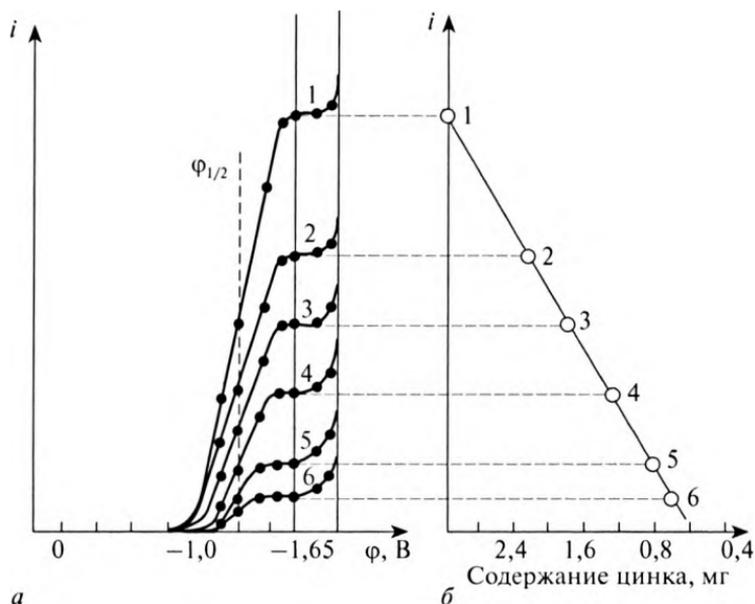


Рис. 14.5. Графическое изображение связи между полярографией и амперометрическим титрованием: *a* — полярограммы растворов соли цинка разной концентрации; *b* — изменение силы тока в растворах соли цинка при титровании

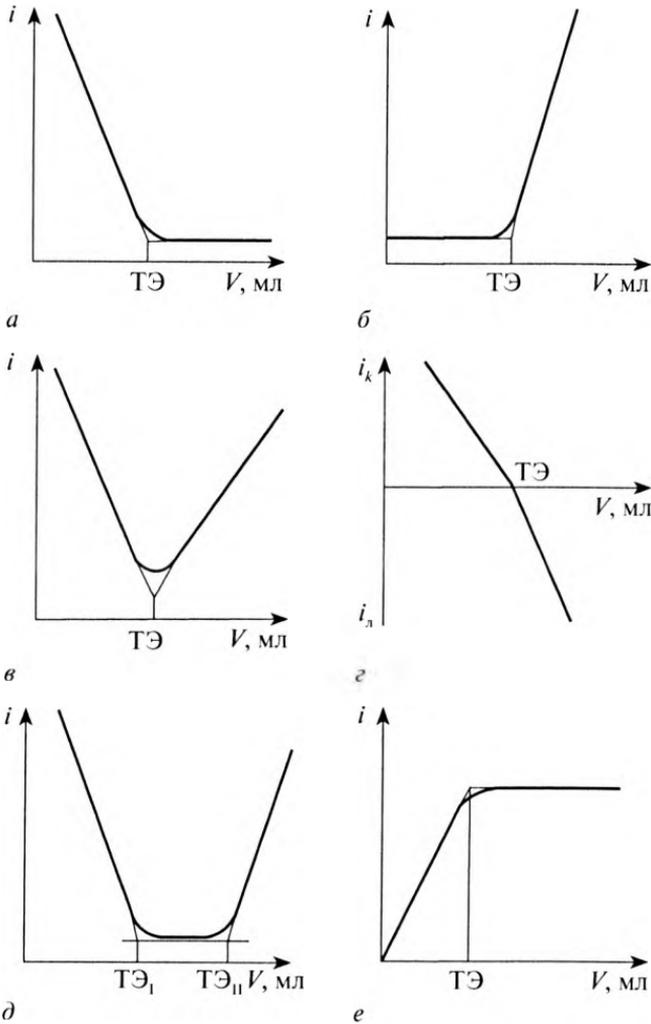


Рис. 14.6. Формы кривых амперометрического титрования. ТЭ — точка эквивалентности

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

грамм, построить график зависимости величины диффузионного тока от концентрации цинка в растворе, получим ряд точек на прямой линии (рис. 14.5, б). Эта прямая отвечает уравнению (14.17).

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 выбирают потенциал, находящийся в пределах площадки предельного тока (см. рис. 14.5, 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. 14.5, а). Построив зависимость величины предельного тока от количества добавленного титранта, получим типичную кривую титрования. После полного осаждения цинка ток останется постоянным (см. рис. 14.5, 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 необходимо 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

исследование реагирующих веществ, а иногда и продуктов реакции. После такого исследования выбирают 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, 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, то есть 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. 14.6. Если же В — определяемое вещество, а титрантом является электроактивное вещество А, то предельный ток вещества А появляется и возрастает после ТЭ по мере добавления избытка титранта (рис. 14.6, *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. 14.6, *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. 14.6, *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 *д* на рис. 14.6. 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. 14.6, е).

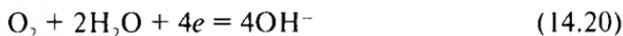
§ 14.10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимической коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения твердых тел, вызванный электрохимическими процессами, развивающимися на поверхности тела при его взаимодействии с внешней средой.

Коррозия происходит в присутствии влаги, содержащей пары кислот и газы (CO_2 , NO_2 , SO_2), 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 (14.18) протекает реакция:



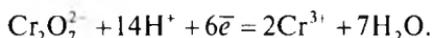
Для защиты от коррозии применяют лаки, краски, окисные пленки, металлы (катодные и анодные покрытия). За исключением анодного, все остальные покрытия перестают защищать металл при повреждении поверхности. При анодном покрытии, в качестве которого используют металл, более отрицательный в ряду напряжения (например,

пник), при механическом повреждении процесс окисления не затрагивает основного металла, как это происходит, в частности, при катодном покрытии (например, после лужения железа оловом).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 кулонометрией?
6. Какие виды кулонометрии вам известны?
7. В чем вы видите преимущества кулонометрического титрования?
8. Что называется поляризацией электрода? Назовите причины поляризации.
9. Какие вы знаете стадии электрохимического процесса?
10. Что такое напряжение разложения?
11. Нарисуйте схему установки для полярографии.
12. Как определить очередность окисления и восстановления веществ при электролизе?
13. Объясните суть полярографии.
14. Что называется диффузионным током?
12. На чем основан качественный и количественный анализ в полярографии?
15. В чем заключается принцип амперометрического титрования?
16. Нарисуйте и проанализируйте наиболее важные кривые амперометрического титрования.
17. Требуется определить массу $K_2Cr_2O_7$ в растворе, используя метод кулонометрического титрования ионами Fe при силе тока 0,250 А. Время, необходимое для достижения точки эквивалентности, равно 35,0 мин.

Восстановление бихромата идет по реакции:



Ответ: 0,267 г.

Глава 15

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

§ 15.1. 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 σ 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*.

$$u = v/\epsilon. \quad (15.1)$$

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 увеличением размеров ионов. Последнее обусловлено тем, что ионы малого размера склонны к сильной сольватации.

Наибольшей подвижностью обладают ионы водорода и гидроксид-иона. 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 гидроксид-иона 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 $\Delta\phi$.

$$G = \frac{i}{\Delta\phi} = \frac{i}{U}, \quad (15.2)$$

где $\Delta\phi = U$ — напряжение, так обычно в электротехнике называют разность потенциалов.

Единицей измерения проводимости в 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 :

$$\kappa = j/\epsilon, \quad (15.3)$$

где j — плотность тока.

Размерность удельной электрической проводимости $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, но так как удельная электрическая проводимость является величиной обратной удельному сопротивлению, то для ее измерения часто используют единицы $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

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 (15.3), 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 c_i на скорость их движения v :

$$\kappa = j/\epsilon = (F c_i v)/\epsilon = F c_i u, \quad (15.4)$$

где $c_i = \alpha c$; α , c — степень и концентрация электролита соответственно; F — число Фарадея, имеющее смысл заряда одной частицы, в мольном представлении — 1 моль 1-валентного иона.

Из (15.4) 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:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}, \quad (15.5)$$

где c — молярная концентрация раствора.

Эквивалентная электрическая проводимость также представляет собой проводимость объема, содержащего 1 моль, но моль эквивалента.

В СИ концентрации выражают в моль на м^3 , поэтому размерностью молярной проводимости будет $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ (или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$). Эквивалентная проводимость имеет размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль экв.}^{-1}$

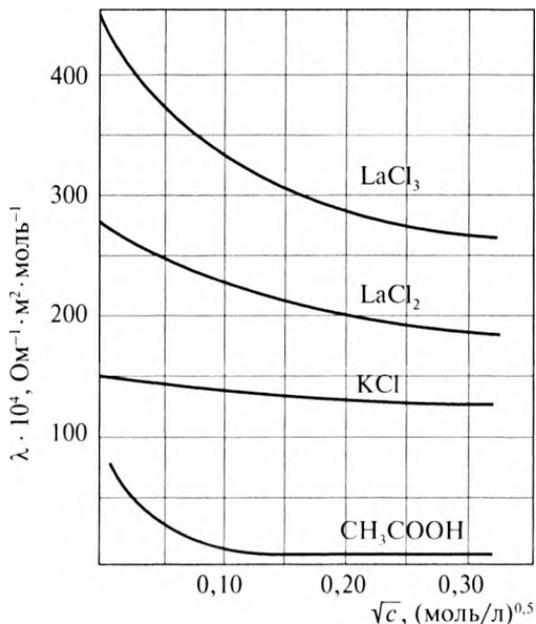


Рис. 15.1. Зависимость молярной электропроводности хлористого калия и других электролитов от корня квадратного из концентрации при 298 К

Как видно из рис. 15.1, зависимость молярной электропроводности от концентрации для уксусной кислоты резко отличается. Для вещества, подобного уксусной кислоте, то есть 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 $\text{H}_v \text{A}_v$ имеет вид:

$$\lambda_{\infty} = \nu_+ \lambda_{\infty}^+ + \nu_- \lambda_{\infty}^-, \quad (15.7)$$

где λ_{∞} — предельная молярная проводимость электролита; λ_{∞}^+ — предельная молярная проводимость катиона; λ_{∞}^- — предельная молярная проводимость аниона.

В табл. 15.1 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. При этом молярная проводимость изменяется незначительно и возрастает, приближаясь к предельному значению при бесконечном разбавлении, которое называется предельной молярной проводимостью и обозначается символом λ_{∞} .

На рис. 15.1 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 \sqrt{c} , а 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. Однако в работах Дебая, Хюккеля и Онзагера показано, что уменьшение проводимости с возрастанием концентрации раствора сильного электролита описывается выражением

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})c^{1/2}, \quad (15.6)$$

где A и B — некоторые константы.

И поэтому экстраполяция молярной проводимости к бесконечному разбавлению в координатах λ от \sqrt{c} становится линейной.

Таблица 15.1. Молярная электропроводность водных растворов хлористого калия при 298 К

| Число молей на литр | Число молей 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 |

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 l , 1-валентного электролита выражается уравнением (15.6), в котором постоянные A и B характеризуют электрофоретический и релаксационный эффекты соответственно. Они зависят от диэлектрической проницаемости σ , вязкости растворителя ϵ и температуры:

$$A = \frac{82,4}{\left[(\epsilon \cdot T)^{1/2} \right] \cdot \eta}; \quad (15.9)$$

$$B = \frac{8,2 \cdot 10^5}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}}. \quad (15.10)$$

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, подобно уксусной кислоте, невозможно определить предельную молярную

Таблица 15.2. Значения предельных молярных проводимостей некоторых ионов в водных растворах при 298 К

| Катион | $\lambda_{\infty}^{+} \cdot 10^4,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ | Анион | $\lambda_{\infty}^{-} \cdot 10^4,$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ |
|-----------------|--|----------------------------------|--|
| H ⁺ | 349,8 | ОН ⁻ | 199,2 |
| K ⁺ | 73,5 | 1/2 S ₄ ²⁻ | 79,8 |
| Ag ⁺ | 69,1 | Cl ⁻ | 76,3 |
| Na ⁺ | 50,3 | CH ₃ COO ⁻ | 40,9 |

В табл. 15.2 представлены значения предельных молярных проводимостей некоторых ионов в водных растворах при 298 К.

Пользуясь предельными молярными проводимостями ионов, можно вычислить молярную проводимость любого электролита при бесконечном разбавлении.

Пример.

Вычислите молярную проводимость HCl при бесконечном разбавлении.

Решение.

Согласно (15.7)

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty} &= \nu_{+} \lambda_{\infty}^{+} + \nu_{-} \lambda_{\infty}^{-} = 1 \cdot 349,8 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 76,3 \cdot 10^{-4} = \\ &= 426,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Чтобы объяснить поведение молярной проводимости при разбавлении раствора, перепишем уравнение (15.4) с учетом закона Кольрауша:

$$\kappa = F \sum_i |z_i| \cdot c_i \cdot u_i = F \cdot \alpha \cdot c \sum_i \nu_i |z_i| u_i, \quad (15.8)$$

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 (15.5).

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.

электропроводность путем экстраполяции к бесконечному разбавлению. Ее определяют косвенно, используя измерения степени диссоциации.

§ 15.2. ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Концентрационная зависимость удельной электрической проводимости является чувствительным индикатором вида электролита. На рис. 15.2 представлена концентрационная зависимость водного раствора хлористого калия, а на рис. 15.3 — та же зависимость водного раствора уксусной кислоты. Даже беглого взгляда достаточно, чтобы увидеть 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 (15.8) 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

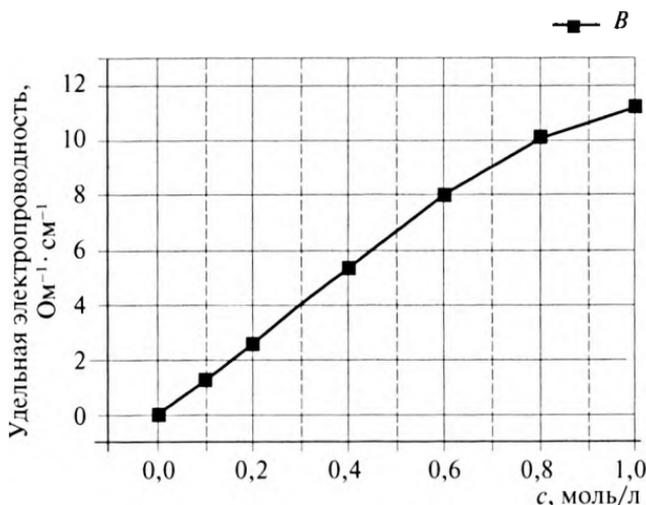


Рис. 15.2. Зависимость удельной проводимости водного раствора KCl от концентрации

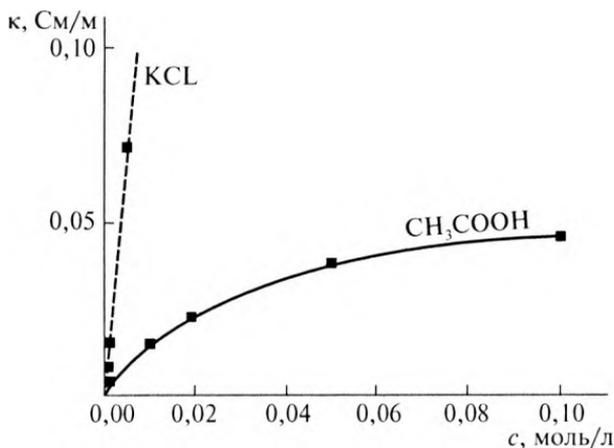


Рис. 15.3. Зависимость удельной проводимости водного раствора уксусной кислоты от концентрации

друг относительно друга становится возможным образование 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 (15.8) электрическая проводимость определяется фактически произведением концентрации электролита и степени его диссоциации. В области разбавленных растворов, когда α близка к единице, рост удельной электрической проводимости обусловлен 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:

$$\kappa_{T_2} = \kappa_{T_1} [1 + a(T_2 - T_1)], \quad (15.11)$$

В общем случае число переноса ионов i -го вида соответствует отношению подвижности этих ионов к сумме подвижностей всех видов ионов, имеющих в растворе:

$$t_i = \frac{u_i}{\sum_i u_i}. \quad (15.16)$$

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 количестве q_F фарадеев проходит через раствор электролита НА, 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 НА, 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:

$$\Delta_K = t_A q_F. \quad (15.17)$$

Аналогичный баланс можно составить для анода:

$$\Delta_A = t_K q_F. \quad (15.18)$$

где α — 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%.

§ 15.3. 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:

$$t_i = \frac{q_i}{q}. \quad (15.12)$$

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 (15.12) предполагает время переноса заряда для всех ионов одним и тем же, удобнее (15.12) переписать в виде:

$$t_i = \frac{i_i}{i}. \quad (15.13)$$

Легко показать, что для числа переноса катиона t_K 1, 1-валентного электролита из (15.12) следует уравнение:

$$t_K = \frac{q_K}{q} = \frac{F \cdot c_K \cdot u_K}{F c_K u_K + F c_A u_A} = \frac{u_K}{u_K + u_A}, \quad (15.14)$$

а для числа переноса аниона t_A уравнение:

$$t_A = \frac{u_A}{u_K + u_A}. \quad (15.15)$$

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 i , протекающий при этом через ячейку. Проводимость ячейки с раствором G рассчитывают из закона Ома:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{i}{U}. \quad (15.19)$$

Измеренная проводимость G связана с удельной проводимостью уравнением:

$$G = \kappa \cdot \frac{S}{l}, \quad (15.20)$$

где S и l — площадь электродов и расстояние между электродами соответственно.

Из (15.20) окончательно получаем:

$$\kappa = G \cdot \frac{l}{S} = G \cdot K_n, \quad (15.21)$$

где $K_n = l/S$ — постоянная кондуктометрической ячейки.

При тщательных измерениях необходимо учитывать вклад в проводимость от растворителя, поэтому перед исследованием растворов электролитов измеряют удельную проводимость чистого растворителя, которую впоследствии 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.

§ 15.5. 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

Уравнения (15.17) и (15.18) лежат в основе расчетов при экспериментальном определении чисел переноса методом Гитторфа.

§ 15.4. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электрическую проводимость растворов измеряют с помощью кондуктометра, который содержит кондуктометрическую ячейку и регистрирующий прибор. Кондуктометрические ячейки могут быть самых разнообразных конструкций, но принцип их устройства одинаков. На рис. 15.4 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 3–4 см. Это необходимо потому, что в переносе тока участвуют не только ионы, находящиеся между электродами, но

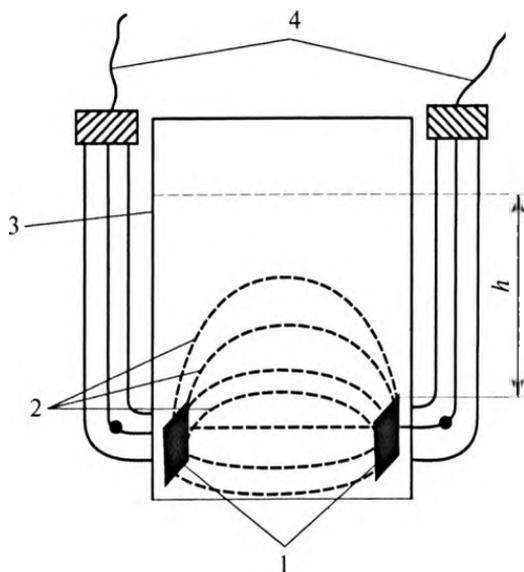


Рис. 15.4. Кондуктометрическая ячейка: 1 — платиновые электроды; 2 — силовые линии электрического поля в межэлектродном пространстве; 3 — корпус ячейки; 4 — выводы для подключения к кондуктометру; h — уровень раствора

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

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (15.22)$$

Уравнение (15.22) 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 (15.6), которое представляет собой уравнение прямой линии в координатах $\lambda - c^{1/2}$. 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:

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}. \quad (15.23)$$

Уравнение (15.23) при экспериментально определенной степени диссоциации α позволяет рассчитать концентрационную константу диссоциации слабого электролита K_c .

Определение предельной молярной проводимости слабого электролита

Уравнением (15.23) можно воспользоваться для того, чтобы экспериментально определить предельную молярную проводимость λ_{∞}

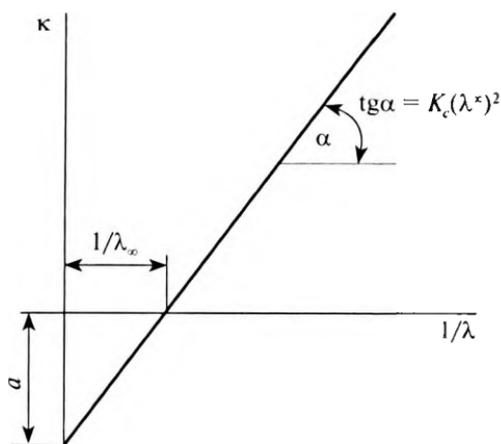


Рис. 15.5. Зависимость удельной проводимости от обратной молярной проводимости слабого электролита

слабого электролита. Для этого достаточно в нем степень диссоциации и концентрацию выразить через молярную проводимость:

$$K_c = \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 \left(\frac{\kappa}{\lambda}\right)}{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)}, \quad (15.24)$$

После элементарных преобразований получим уравнение:

$$\kappa = K_c \lambda_\infty^2 (1/\lambda) - K_c \lambda_\infty, \quad (15.25)$$

которое в координатах $\kappa - 1/\lambda$ представляет собой уравнение прямой линии (рис. 15.5).

Из экспериментально построенной зависимости (15.25) в координатах $\kappa - 1/\lambda$ находят тангенс угла наклона и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, а затем решают систему и определяют K_c и λ_∞ .

Определение растворимости и произведения растворимости малорастворимых соединений

Для примера рассмотрим определение произведения растворимости L для AgCl :

$$a = a_{\text{Ag}} = a_{\text{Cl}}; L = a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}} = a^2, \quad (15.26)$$

так как коэффициент активности в разбавленных растворах $\gamma \rightarrow 1$, то

$$L = a^2 \approx c^2. \quad (15.27)$$

В растворах труднорастворимых солей $\lambda \approx \lambda_\infty$ (раствор очень малой концентрации), поэтому

$$\lambda_\infty = \frac{\kappa}{c}, \quad (15.28)$$

что позволяет, пользуясь табличными данными о λ_∞ и экспериментальными результатами о κ , найти растворимость соли c , а затем из (15.27) произведение растворимости L .

Определение pH раствора

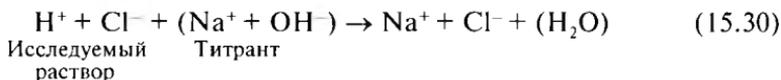
pH раствора рассчитывают из очевидной формулы:

$$\text{pH} = -\lg a_H \approx -\lg c_H; \dots \quad c_H = \alpha \cdot c = \frac{\lambda^{\text{кат}}}{\lambda_x} \cdot c. \quad (15.29)$$

§ 15.6. 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 малодиссоциируемых 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. 15.6), 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

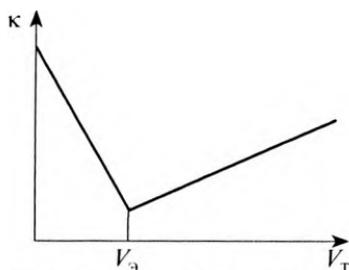
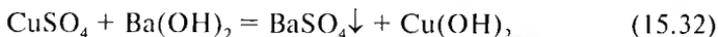
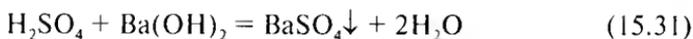


Рис. 15.6. Кривая титрования сильной кислоты щелочью

ионов натрия и гидроксид-ионов. Точка пересечения соответствует точке эквивалентности $V_э$. 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 $1 \cdot 10^{-4} M$ 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 на примере титрования смеси медного катализатора ($H_2SO_4 - CuSO_4 - Na_2SO_4$), широко применяемого при производстве гваякола — полупродукта получения фтивазида. Кондуктограмма титрования при использовании в качестве титранта $Ba(OH)_2$ представлена на рис. 15.7.

При титровании смеси происходят 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 (15.31) это вода. Концентрация ионов определяется диссоциацией молекул воды, которую можно рассчитать из ионного произведения воды, то есть 10^{-7} моль/л.

Концентрация ионов в растворе после протекания реакции (15.32) определяется растворимостью $Cu(OH)_2$, произведение растворимости которой $L = 10^{-20}$. Если через x обозначить концентрацию ионов Cu^{2+} , то концентрация ионов OH^- будет $2x$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
7. Результаты измерения удельной электрической проводимости насыщенного раствора гидроксида серебра при 298 К дали величину $32,1 \cdot 10^{-4}$ См/м, а для воды, на которой он приготовлен, — $1,4 \cdot 10^{-4}$ См/м. Кондуктометрически определите растворимость и произведение растворимости AgOH.

Ответ: $0,118$ моль/м³; $1,4 \cdot 10^{-2}$.



Раздел 4

ВВЕДЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИЮ

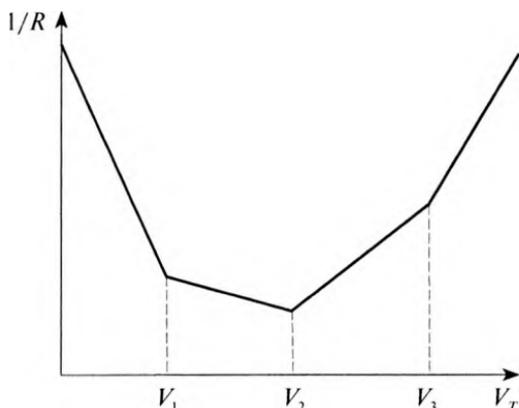


Рис. 15.7. Кривая кондуктометрического титрования смеси ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$) при использовании в качестве титранта $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Это значит: $L = (x)(2x)^2 = 4x^3$. Откуда $x = 1,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

В реакции (15.33) 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.

$$\kappa_{\text{и}} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} (2\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) + c_{\text{CuSO}_4} (\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) + c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} (2\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}); \quad (15.34)$$

$$\kappa_{\text{TЭ1}} = c_{\text{CuSO}_4} (2\lambda_{\text{Cu}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) + c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} (2\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}); \quad (15.35)$$

$$\kappa_{\text{TЭ2}} = c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} (2\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}); \quad (15.36)$$

$$\kappa_{\text{TЭ3}} = c_{\text{NaOH}} (2\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}); \quad (15.37)$$

$$\kappa_{\text{н}} = c_{\text{NaOH}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} (\lambda_{\text{Ba}^{2+}} + 2\lambda_{\text{OH}^-}). \quad (15.38)$$

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.

Глава 16

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

§ 16.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

В начале XX в. выяснилось, что классическая наука при применении 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, то есть 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 говорить, что они обладают волновыми свойствами. Тем самым движение материальной частицы стали рассматривать как волновой процесс, для которого справедливо соотношение:

$$\lambda = h/mv, \quad (16.1)$$

где λ — длина волны; m и v — масса и скорость движения микрочастицы; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка.

Длина волны обратно пропорциональна частоте колебаний ν :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (16.2)$$

где c — скорость распространения электромагнитной волны в вакууме ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с).

Положение о квантованности состояний позволило утверждать, что энергия микрочастицы не может изменяться непрерывно; она может изменяться только скачками, кратными энергии кванта ΔE . При изменении энергии частица поглощает или испускает энергию в виде электромагнитного излучения, частота которого связана с энергией ΔE уравнением Эйнштейна:

$$\Delta E = h\nu. \quad (16.3)$$

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_i можно найти из уравнения:

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi, \quad (16.4)$$

где \hat{H} — оператор энергии (Гамильтониан).

Уравнение (16.4) часто называют уравнением стационарных состояний Шредингера.

Под оператором в широком смысле понимают совокупность действий, с помощью которых по заданной функции находят другую функцию.

значения энергии, получаемые в результате решения уравнения Шредингера (16.4).

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 — радиус движения и скорость движения частицы с массой m соответственно. 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. 16.1).

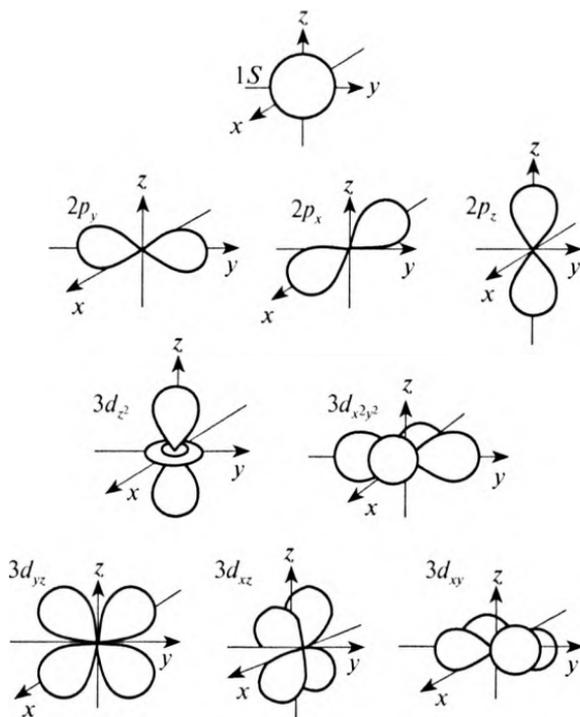


Рис. 16.1. Форма электронных орбиталей

Таблица 16.1. Символы орбитального квантового числа

| | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Символ | s | p | d | f | g | h |

Для атомных орбиталей принята следующая символика: цифрой обозначается главное квантовое число, за ним латинской буквой записывается символ орбитального квантового числа (табл. 16.1).

Например, орбиталь с $n = 3$ и $l = 2$ обозначается символом $3d$, а с $n = 1$ и $l = 0$ — символом $1s$.

Число электронов в атоме с данным значением n и l обозначают в скобках 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 (16.4). 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:

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s$$

и т.д.

Электроны 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. 16.2).

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.

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.

Одно из положений квантовой механики является соотношение неопределенностей, установленное В. Гейзенбергом:

$$\Delta x \Delta v_x \geq h/m, \quad (16.5)$$

где Δx — неопределенность в положении частицы, то есть в значении ее координаты x в данный момент времени; Δv_x — неопределенность значения скорости в направлении координаты x . Аналогичные соотношения записывают для координат y и z . Соотношение (16.5) указывает на то, что невозможно одновременно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$. То же самое относится ко времени и энергии:

$$\Delta E \Delta t \geq h. \quad (16.6)$$

§ 16.2. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

Молекулы, атомы и электроны в атоме являются квантово-механическими системами, их наиболее полно описывает волновая функция.

Квантово-механическому описанию атома удовлетворяет 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 которых определяет вероятностное распределение каждого электрона в пространстве. Эти вероятностные облака электронов называли орбиталями. Собственным волновым функциям электронов в атоме соответствуют собственные

Таблица 16.2. 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 |

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 подуровне nl равно $2l + 1$. Поскольку на орбитали размещается не более двух электронов с противоположными спинами m_s , предельное число электронов в подуровне nl $2(2l + 1)$. На подуровне ns могут быть только два электрона с противоположными спинами, на подуровне np таких электронов шесть. Электроны в данном подуровне nl 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).

§ 16.3. АТОМНЫЕ УРОВНИ ЭНЕРГИИ

Каждый электрон в атоме обладает орбитальным и спиновым моментами. 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 (табл. 16.3).

Таблица 16.3. Символы, используемые для обозначения полного орбитального момента L .

| 1. | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Символ | S | P | D | F | G | H | I | K | L | M | N |

Уровень с данными значениями L и S расщепляется 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 используют для обозначения состояний отдельных электронов с определенными значениями момента. Состояния с различными значениями полного орбитального момента L обозначаются большими буквами латинского алфавита со следующим соответствием.

Слева сверху от символа указывается число $k = (2S + 1)$, 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 $k = 1$, спин-орбитального взаимодействия не будет и расщепления уровня энергии атома не произойдет. Состояние с $k = 1$ называется синглетным состоянием.

Если $S = 1/2$, то $k = 2$, каждый уровень расщепляется на два. Состояние с $k = 2$ называют дуплетом.

Если $S = 1$, то $k = 3$, каждый уровень расщепляется на три — триплетом.

Например, атом He имеет два электрона, которые могут быть как с параллельными спинами, так и с антипараллельными. В первом случае полный спин равен $S = 1/2 + 1/2 = 1$, $k = 3$ и каждый уровень атома расщепляется на три. Такой He называется ортогелием.

Во втором случае полный спин равен $S = 1/2 - 1/2 = 0$, $k = 1$ и расщепления не будет. Такой He называется парагелием.

Обозначение kL_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.

§ 16.4. 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; с появлением через определенное число элементов аналогичной электронной структуры, но не тождественной. Так, электронной структурой атома лития является ${}_3\text{Li}\ 1s^22s^1$. Через восемь элементов мы встречаемся с аналогичной электронной структурой атома натрия — ${}_{11}\text{Na}\ 1s^22s^22p^63s^1$. Атом калия также имеет аналогичную электронную структуру ${}_{19}\text{K}\ 1^22s^22p^63s^23p^64s^1$. Интервал между атомами натрия и калия тоже составляет 8 элементов.

Итак электронную структуру всех рассмотренных элементов можно записать общей формулой $(n-1)s^2p^6ns^1$, которая не описывает электронное строение лишь атома лития, имеющего формулу $(n-1)s^2ns^1$. Разница заключается в том, что в отличие от всех других рассмотренных элементов на предыдущем электронном слое атома лития находится 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, становятся понятны 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.

§ 16.5. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Энергией ионизации называется работа, необходимая для удаления электрона из 1 моля 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 так далее ионизационные потенциалы, соответствующие удалению первого, второго, третьего и так далее 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.

§ 16.6. 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

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.

§ 16.4. 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; 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.

Итак 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 находится 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, становятся понятны 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.

§ 16.5. ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ И СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Энергией ионизации называется работа, необходимая для удаления электрона из 1 моля 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 так далее ионизационные потенциалы, соответствующие удалению первого, второго, третьего и так далее 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 ядра 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.

§ 16.6. 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

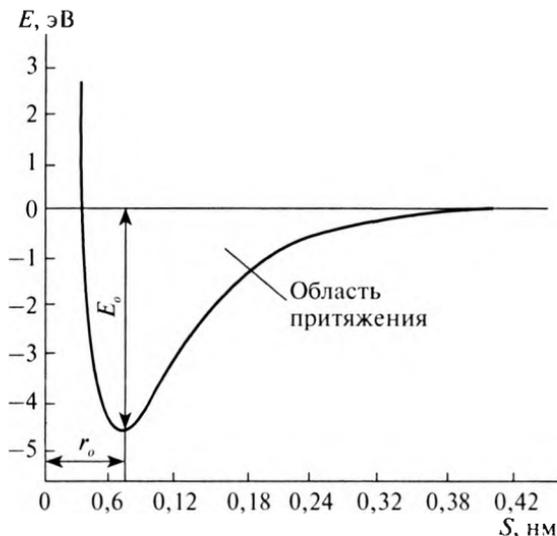


Рис. 16.2. Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния S между атомами

возникает при взаимодействии атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

На рис. 16.2 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 В. Гейтлером

Повышенная электронная плотность

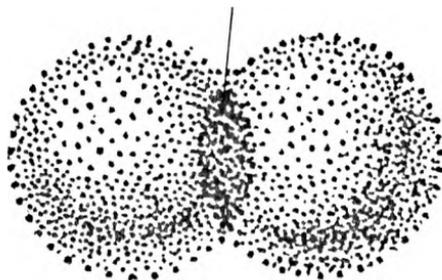


Рис. 16.3. Схема образования химической связи

и Ф. Лондоном. 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. 16.3). 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 свойством 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.

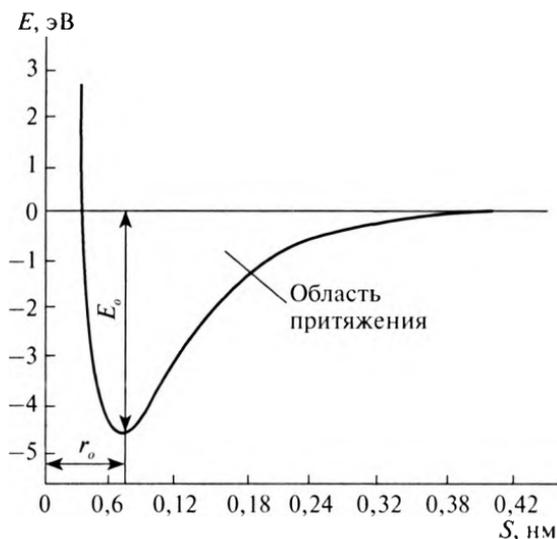


Рис. 16.2. Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния S между атомами

возникает при взаимодействии атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

На рис. 16.2 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 В. Гейтлером

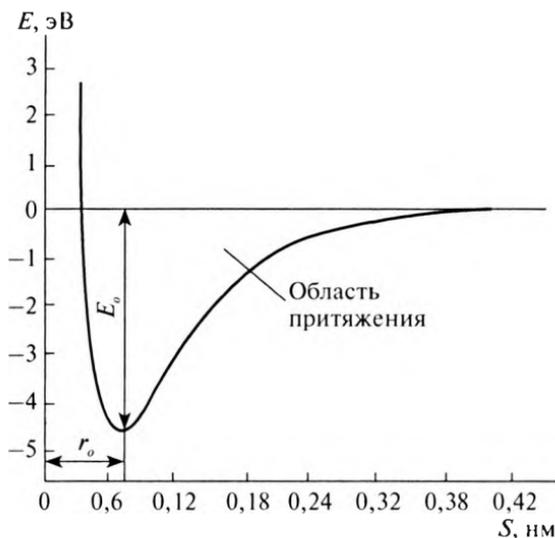


Рис. 16.2. Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния S между атомами

возникает при взаимодействии атомов. Образование связи происходит с выделением энергии.

На рис. 16.2 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 В. Гейтлером

Повышенная электронная плотность

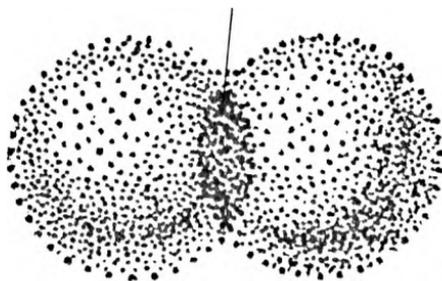


Рис. 16.3. Схема образования химической связи

и Ф. Лондоном. 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. 16.3). 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 свойством 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.

Повышенная электронная плотность

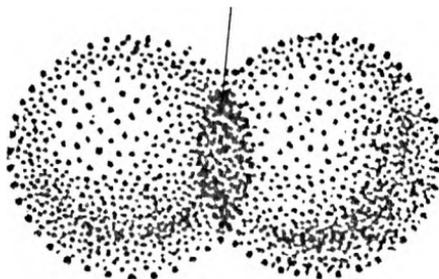


Рис. 16.3. Схема образования химической связи

и Ф. Лондоном. 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. 16.3). 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 свойством 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.

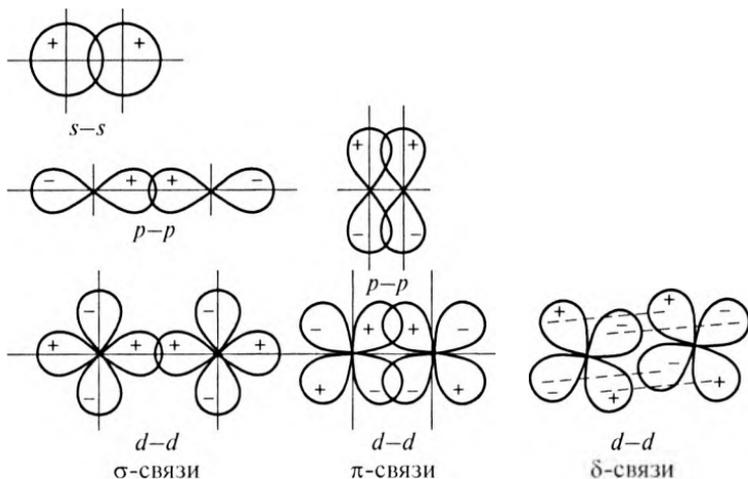


Рис. 16.4. Схема перекрытий орбиталей при образовании s -, p - и d -связи

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. 16.4).

Связь, образованная электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей центры атомов, называют сигма-связью. Связь, образованную электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называют пи-связью. Дельта-связь образуется при перекрывании всех четырех лопастей d -электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. Как видно из рис. 16.4, 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 p -орбиталь, то возникают две sp -гибридные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (рис. 16.5). Поэтому и связи, образуемые с участием электронов этих орбиталей, также располагаются под углом 180° . Гибридные орбитали — это смешанные орбитали, которые являются результатом смешения атомных

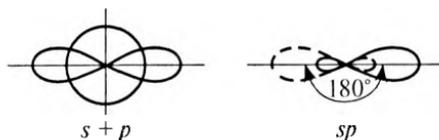


Рис. 16.5. Гибридизация орбиталей

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 накладываются 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 большое значение для характеристики реакционной способности молекул. Мерой поляризуемости является способность связи становиться полярной или более полярной под действием внешнего электрического поля.

В общем случае образовавшаяся электронная пара (двухэлектронное 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 другом 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 плотно упакованную структуру из катионов, связанных друг с другом электронным газом.

§ 16.7. 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 других и 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 квантово-механические расчеты, энергия вандерваальсового взаимодействия складывается из электростатической (ориентационное взаимодействие), индукционной и дисперсионной энергий.

взаимодействие не зависит от температуры, так как ориентация наведенного дипольного момента определяется направлением постоянного диполя. Энергия $U_{\text{инд}}$ 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, то есть различное преломление лучей света, имеющих различную длину волны. Дисперсионные силы действуют между частицами любого вещества. Энергия взаимодействия $U_{\text{дисп}}$ может быть оценена по уравнению:

$$U_{\text{дисп}} \approx -\frac{3h \cdot \nu_0 \cdot \alpha^2}{4S^6}, \quad (16.11)$$

где ν_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: $U_{123} = U_{12} + U_{23} + U_{31}$. 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

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:

1) диполи располагаются один под другим, тогда

$$U_{\text{ор}} = -\mu^2/S^3; \quad (16.7)$$

2) диполи располагаются в «хвост»:

$$U_{\text{ор}} = -2\mu^2/S^3, \quad (16.8)$$

где $U_{\text{ор}}$ — энергия ориентационного взаимодействия; S — расстояние между центрами диполей; $\mu = ql$ — электрический момент диполя; q — заряд диполя; l — расстояние между зарядами в диполе.

Формулы (16.7), (16.8) 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:

$$U_{\text{ор}} = -\frac{2\mu^4 N_A}{3RTS^6}, \quad (16.9)$$

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 $U_{\text{инд}}$:

$$U_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha \cdot \mu^2}{S^6}, \quad (16.10)$$

где α — поляризуемость молекулы.

Энергия индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное

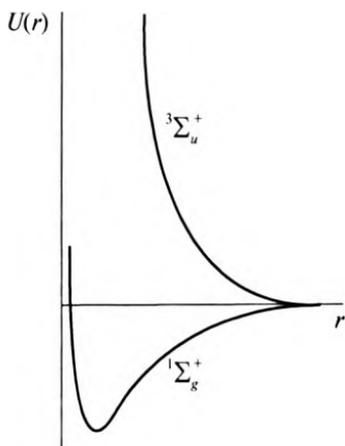


Рис. 16.6. Электронные термы молекулы

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 Λ ; она пробегает значения $0, 1, 2, \dots$. Термы с различными значениями Λ обозначают большими греческими буквами, соответствующими латинским символам атомных термов с различными L .

Так, при $\Lambda = 0, 1, 2$ говорят соответственно о Σ, Π, Δ -термах; большие Λ обычно не приходится рассматривать.

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином S всех электронов в молекуле. При отличном от нуля S наблюдается вырождение (то есть 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 $\Lambda = 1, S = 1$.

Наряду с этим в двухатомной молекуле все электронные термы с отличным от нуля значением Λ двукратно вырождены по направлениям проекции орбитального момента на ось молекулы. Каждому значению энергии соответствуют два состояния, отличающиеся направлением проекции. При $\Lambda = 0$ термы не вырождены. Однако здесь различают Σ -термы, волновая функция которых при отражении не изменяется, и термы, волновая функция которых меняет знак. Первые обозначают посредством Σ^+ , а вторые — Σ^- .

В молекулах из двух одинаковых атомов термы с определенными значениями Λ классифицируют еще и по их четности: волновая функция *четных* (g) состояний не меняется при изменении знака координат электронов, а *нечетных* (u) — меняет знак. Индексы u и g , указывающие четность, принято писать внизу при символике терма: Π_u, Π_g и т.д.

онияется промежуточной между химической и межмолекулярной. Эта связь обусловлена тем, что смещение электрона от атома водорода превращает его в частицу, не имеющую электронов, не отталкиваемую другими электронами других частиц, то есть 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.

§ 16.8. 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. 16.6). 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 не может быть использован для классификации электронных термов молекул, хотя бы потому, что полный орбитальный момент электронов L

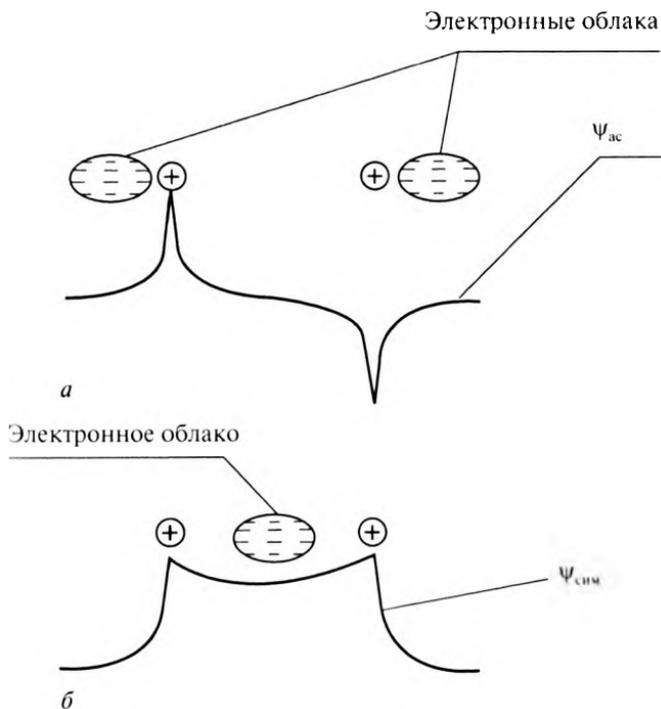


Рис. 16.7. Антисимметричная координатная волновая функция термина $3S + u$ (а) и симметричная координатная волновая функция термина $1S + g$ (б)

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 $^1\Sigma_g^+$ или $^3\Sigma_u^+$ (см. рис. 16.6). Синглетный терм соответствует антипараллельным спинам, триплетный терм — параллельным спинам. Координатная волновая функция у термина $^1\Sigma_g^+$ симметрична, а у термина $^3\Sigma_u^+$ антисимметрична. Основным термом молекулы H_2 может быть только $^1\Sigma_g^+$, хотя бы потому, что антисимметричная волновая функция имеет больше узлов (рис. 16.7), 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Охарактеризуйте основные квантово-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?
8. Требуется вычислить длину волны де Бройля свободно движущегося электрона ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг) со скоростью распространения звука в воздухе (331 м/с).

Ответ: $2,2 \cdot 10^{-6}$ м.

Глава 17

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

§ 17.1. 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:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (17.1)$$

где $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ — скорость распространения света в вакууме.

В СИ единица частоты называется «герц» (сокращенно Гц) и выражается в обратных секундах (сокращенно с^{-1}).

Для измерения длин волн в спектроскопии используют 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 измеряют в сантиметрах или в миллиметрах; в инфракрасной обычно используют микрометры (мкм) или микроны $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$. В видимой и ультрафиолетовой областях

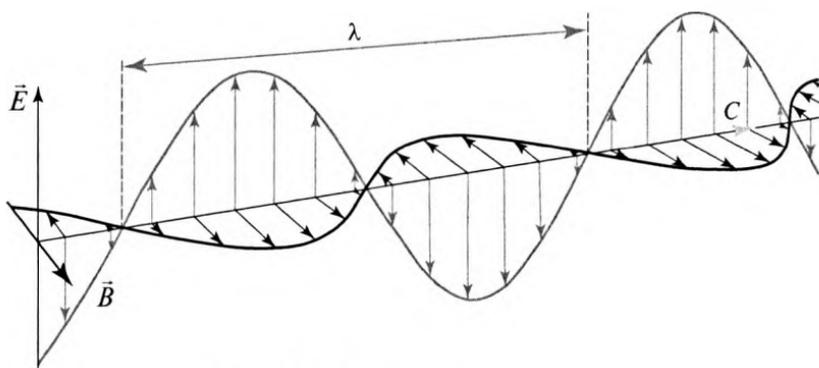


Рис. 17.1. Электромагнитная волна

длин волн λ часто выражают в ангстремах (\AA), $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$, хотя в СИ единицей для этой области является нанометр $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$.

Существует еще и третий способ описания электромагнитного излучения — с помощью *волнового числа* $\tilde{\nu}$, часто используемого в практической спектроскопии. Формально оно представляет собой величину, обратную длине волны, выраженной в сантиметрах:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (17.2)$$

Физический смысл волнового числа $\tilde{\nu}$ — число полных волн данной длины, укладывающихся на одном сантиметре. Поскольку в определение 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 ($\tilde{\nu}$) и частоты (ν) похожи между собой, не очень удобно, но 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, $\nu = c \tilde{\nu}$ с коэффициентом пропорциональности, равным скорости распространения излучения, выраженной в сантиметрах в секунду (то есть $c = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$).

Энергия фотона ΔE является еще одной характеристикой электромагнитного излучения. Она связана с частотой излучения уравнением:

$$\Delta E = h\nu, \quad (17.3)$$

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 частиц, 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. 17.1 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.

§ 17.2. ЭЛЕКТРОН. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Простейшей частицей с волновыми свойствами является электрон. Его волновые свойства наглядно проявляются при пропускании пучка электронов через узкую щель (рис. 17.2), когда на экране за щелью вместо изображения щели появляется система симметричных линий — *дифракционная картина*. Щель, ограничивая пространство,

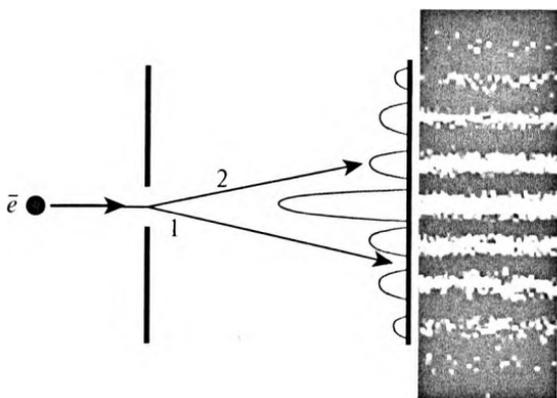


Рис. 17.2. Дифракция электронов на щели: \bar{e} — пучок электронов; 1 — запрещенное направление импульса; 2 — разрешенное направление импульса

Таблица 17.1. Шкала электромагнитного излучения

| Спектральная область | Радиоволны | Микроволновая область | Инфракрасное излучение | | | Видимое излучение | Ультрафиолетовое излучение | Рентгеновское излучение | γ -Излучение |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | длинноволновое | средневолновое | коротковолновое | | | | |
| λ , м | 10^{-2} – $2 \cdot 10^3$ | $2 \cdot 10^{-3}$ – 10^{-2} | $5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ | $2,5 \cdot 10^{-6}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ | $7,6 \cdot 10^{-7}$ – $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $4 \cdot 10^{-7}$ – $7,6 \cdot 10^{-7}$ | 10^{-8} – $4 \cdot 10^{-7}$ | 10^{-11} – 10^{-8} | 10^{-12} – 10^{-11} |
| λ , мкм | 10^4 – $2 \cdot 10^9$ | $2 \cdot 10^3$ – 10^4 | 50–1000 | 2,5–50 | 0,76–2,5 | 0,4–0,76 | 10^{-2} – $4 \cdot 10^{-1}$ | 10^{-5} – 10^{-2} | 10^{-6} – 10^{-5} |
| λ , нм | 10^7 – $2 \cdot 10^{12}$ | $2 \cdot 10^6$ – 10^7 | $5 \cdot 10^4$ – 10^6 | $2,5 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^5$ | $76 \cdot 10^2$ – $2,5 \cdot 10^3$ | 400–760 | 10–400 | 10^{-2} –10 | 10^{-3} |
| $\tilde{\nu}$, см ⁻¹ | $5 \cdot 10^{-5}$ –1 | 1–5 | 5–200 | 200–400 | 4000– $1,3 \cdot 10^4$ | $1,3 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$ | $2,5 \cdot 10^4$ – 10^6 | 10^6 – 10^9 | 10^9 – 10^{10} |
| $\tilde{\nu}$, с ⁻¹ | $3 \cdot 10^5$ – $3 \cdot 10^{10}$ | $3 \cdot 10^{10}$ – $1,5 \cdot 10^{11}$ | $1,5 \cdot 10^{11}$ – $6 \cdot 10^{12}$ | $6 \cdot 10^{12}$ – $1,2 \cdot 10^{14}$ | $1,2 \cdot 10^{14}$ – $3,9 \cdot 10^{14}$ | $3,9 \cdot 10^{14}$ – $7,5 \cdot 10^{14}$ | $7,5 \cdot 10^{14}$ – $3 \cdot 10^{16}$ | $3 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{19}$ | $3 \cdot 10^{19}$ – $3 \cdot 10^{20}$ |
| ΔE , эВ | $1,24 \cdot 10^{-9}$ – $1,24 \cdot 10^{-4}$ | $1,24 \cdot 10^{-4}$ – $6,21 \cdot 10^{-4}$ | $6,21 \cdot 10^{-4}$ – $2,43 \cdot 10^{-2}$ | $2,43 \cdot 10^{-1}$ – $4,97 \cdot 10^{-1}$ | $4,97 \cdot 10^{-1}$ – 1,62 | 1,62–3,11 | 3,11– $1,24 \cdot 10^3$ | $1,24 \cdot 10^2$ – $1,24 \cdot 10^5$ | $1,24 \cdot 10^5$ – $1,24 \cdot 10^6$ |
| | ЯМР | Вращательный спектр, ЭПР | Колебательный спектр | | | Электронный спектр, изменения валентных электронов | Изменение состояний внутренних электронов | Ядерные реакции | |

Примечание: ЯМР — ядерный магнитный резонанс; ЭПР — электронный парамагнитный резонанс; ИКР — комбинационное рассеяние.

превращает импульс \vec{p} в дискретную (говорят «квантовую») величину. Некоторые из направлений импульса (типа 1 на рис. 17.2) оказываются запрещенными. Электроны за щель в этих направлениях не распространяются, и соответствующие места на экране оказываются темными. Другие направления импульса являются разрешенными (типа 2).

Электроны, двигающиеся по ним, формируют на экране светлые полосы. Если же видоизменить опыт и через щель пропускать не пучок электронов, а последовательность электронов, отправляя их один за другим, то на экране точки от попадания электронов расположатся в виде вероятностной картины. Чаще электроны будут попадать в области, которым соответствуют максимумы интенсивности дифракционной картины (см. кривую на рис. 17.2).

Если же вместо щели поместить тонкую пленку вещества, то на экране образуется дифракционная картина от кристаллической решетки вещества (рис. 17.3), позволяющая судить о его природе и структуре. Например, рис. 17.3, *а* демонстрирует картину от монокристаллической пленки теллурида кадмия, рис. 17.3, *б* — дифракционную

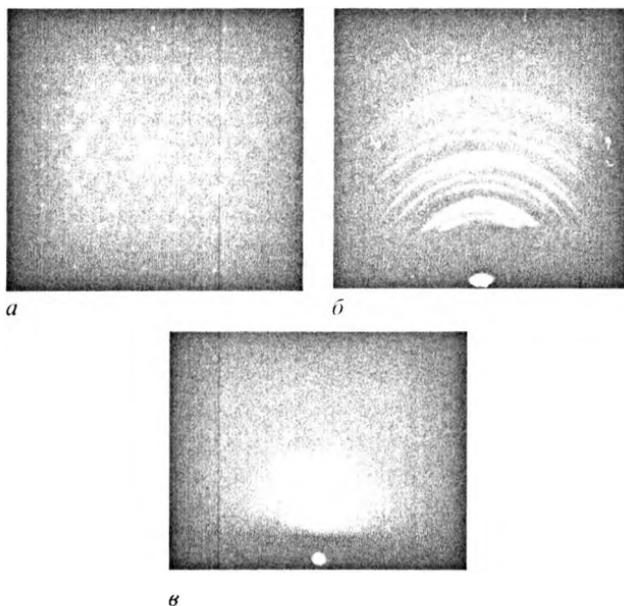


Рис. 17.3. Электронограмма от пленки теллурида кадмия: *а* — пленка монокристаллическая; *б* — пленка поликристаллическая; *в* — пленка аморфная

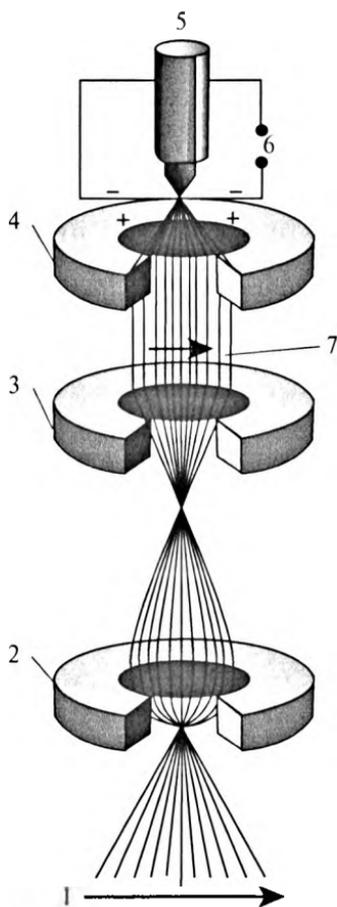


Рис. 17.4. Оптическая схема электронного микроскопа: 1 — изображение (на флуоресцирующем экране или пленке); 2 — проекционная линза (окуляр); 3 — линза объектива; 4 — конденсирующая линза; 5 — раскаленная проволочка (источник электронов); 6 — высокое напряжение; 7 — объект

картину от поликристаллической пленки, а рис. 17.3, *в* — от аморфной пленки теллурида кадмия. Метод анализа, основанный на исследовании дифракции электронов на веществе, получил название **электроннографии**. Для снятия дифракционных картин используют приборы, называемые электроннографами, а сами дифракционные картины называются **электроннограммами**.

Волновые свойства электронов, наряду с электроннографией, используют в электронной микроскопии, где увеличенное изображение объекта формируется потоком быстро движущихся электронов, волновая функция которых (*волна де Бройля*) имеет длину:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (17.4)$$

где h — постоянная Планка; $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; m — масса электрона; v — скорость электрона.

Поток электронов, подобно оптическому излучению, направляется на объект исследования, проходит через него (или отражается от его поверхности), а затем собирается специальными линзами на флуоресцирующем экране. Роль линз в электронной микроскопии играют магнитные поля, образующиеся в катушках при пропускании через них электрического тока (рис. 17.4). Электронный микроскоп позволяет наблюдать, кроме увеличенного изображения, дифракцию электронов на кристаллической решетке объекта исследования, то есть электроннограммы. Для этого в микроскопе достаточно лишь «выключить» объективную линзу (см. рис. 17.4).

Главное достоинство электронной микроскопии состоит в том, что ее увеличение не ограничено длиной волны излучения. Ее можно увеличить любой, разгоняя электроны до соответствующей скорости [см. (17.2)], а минимальные размеры объекта, который может быть рассмотрен с помощью того или иного излучения, как известно, соответствуют половине его длины волны.

Атом и атомная спектроскопия

Другой характерной системой с волновыми свойствами является атом (греч. «неделимый»), понятие которое впервые ввел античный философ Демокрит (V в. до н.э.). Анализируя свои наблюдения, он пришел к выводу, что материя состоит из мельчайших частиц — атомов. Современная модель атома базируется на модели Бора. *Модель Бора* (другое название — *планетарная модель*) представляет собой положительно заряженное ядро, вокруг которого по орбитам вращаются электроны с суммарным отрицательным зарядом, равным заряду ядра (рис. 17.5). У каждого атома свой набор разрешенных орбит. Они впоследствии получили название **орбиталей**. Электроны могут находиться только на орбиталях, и их максимальное количество на каждой орбитали определяется природой орбитали. От природы орбитали также зависят ее пространственная форма (см. рис. 17.5).

Состояние атома с конкретным заполнением орбиталей электронами называется **стационарным**. В стационарном состоянии энергия атома имеет конкретное численное значение и атом ничего не излучает и не поглощает. Численное значение энергии не может быть любым, оно должно быть одним из спектра разрешенных значений энергии.

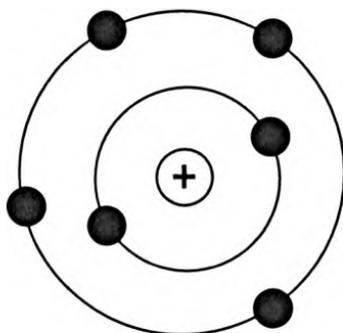


Рис. 17.5. Планетарная модель атома

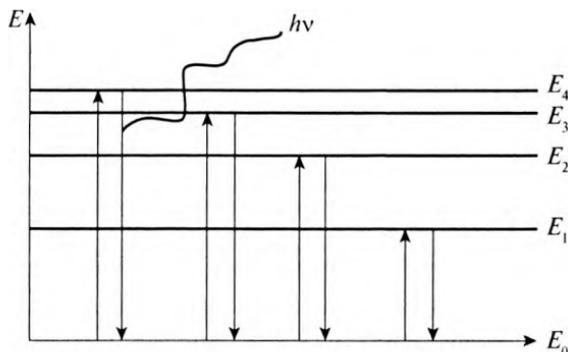


Рис. 17.6. Энергетическая диаграмма атома

Спектр разрешенных значений энергии графически представляют в виде *энергетической диаграммы* — набора горизонтальных линий (рис. 17.6).

Наименьшее значение энергии E_0 из спектра соответствует основному состоянию атома. В этом состоянии электроны занимают наиболее близкие к ядру орбитали. Остальные значения энергии на энергетической диаграмме принадлежат возбужденным состояниям.

Энергия атома может изменяться только скачками; при этом атом совершает переход из одного стационарного состояния в другое. Если при переходе энергия атома уменьшается, избыток энергии атом излучает в виде порции энергии (кванта) $h\nu$ электромагнитной волны (h — постоянная Планка, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж \cdot с; ν — частота волны). Энергия кванта соответствует разности конечного E_{i+1} и начального E_i энергетического состояний:

$$h\nu = E_{i+1} - E_i \quad (17.5)$$

Для того чтобы увеличить энергию атома, ему необходимо сообщить квант энергии, величина которой соответствует энергетическому расстоянию от исходного состояния до какого-либо разрешенного состояния:

$$h\nu = E_k - E_i \quad (17.6)$$

Уравнения (17.5) и (17.6) являются математическим выражением *постулатов Бора*.

Энергетическая диаграмма каждого атома сугубо индивидуальна, благодаря чему каждый атом может испускать или поглощать строго определенный спектр (набор квантов $h\nu_i$ разной частоты ν_i), что является

теоретической базой спектральных методов анализа. Спектральные методы, основанные на атомных спектрах, называются *атомной спектроскопией*. Различают эмиссионную атомную спектроскопию и атомно-абсорбционную спектроскопию.

В эмиссионной спектроскопии исследуют спектр, испускаемый возбужденными атомами — эмиссионный спектр (рис. 17.7). Для того чтобы получить эмиссионный спектр, вещество помещают в источник возбуждения (1) (например, в электрическую дугу), где атомы переходят в возбужденные, но короткоживущие состояния E_i ($i \neq 0$). Через некоторое время ($\sim 10^{-8}$ с) атомы возвращаются в основное состояние E_0 , излучая поглощенную ранее энергию в виде квантов $h\nu_i$ (см. рис. 17.6). Чтобы определить, какие именно кванты испускает вещество, поток отправляют на дисперсионное устройство (2) (например, призму), сортирующее кванты по разным направлениям. Поворачивая призму, исследователь последовательно направляет на регистрирующее устройство (4) кванты разной энергии. Количество квантов из каждого направления регистрируется устройством (4), перед которым установлена щель (3), вырезающая из потока моноэнергетические кванты. В результате на экране формируется эмиссионный спектр (5), представляющий собой набор разноцветных изображений щели (линии) — линейчатый спектр.

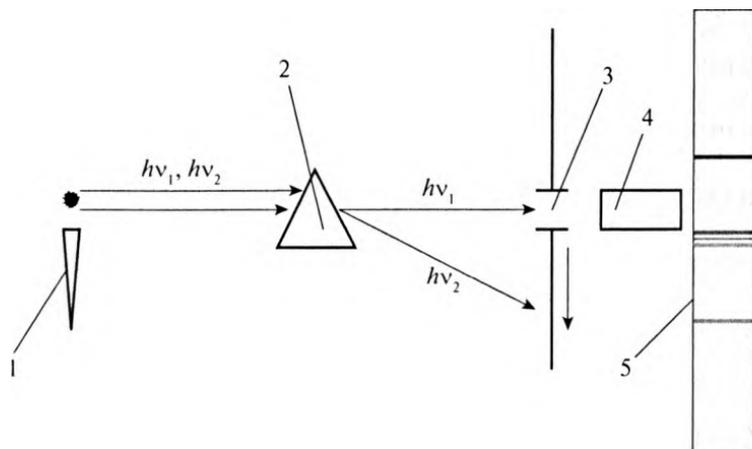


Рис. 17.7. Схема прибора для эмиссионного спектрального анализа: 1 — исследуемое вещество в источнике возбуждения; 2 — дисперсионное устройство; 3 — выходная щель; 4 — регистрирующее устройство; 5 — эмиссионный спектр

Линейчатый спектр сравнивают с банком данных, где собраны сведения обо всех эмиссионных спектрах атомов. В результате такого сопоставления осуществляют качественный анализ исследованного объекта, то есть выявляют элементы, входившие в состав пробы.

Для того чтобы определить содержание каждого элемента (провести количественный анализ), используют уравнение:

$$I = ac^b, \quad (17.7)$$

где I — интенсивность спектральной линии; c — концентрация вещества; a и b — некоторые эмпирические константы, зависящие от условий возбуждения.

Условия возбуждения очень сложно повторить, отсюда относительно высокая погрешность данного метода анализа, которая может достигать 10% в лучшем случае, при использовании специальных условий — 1–2%.

Однако эмиссионный спектральный анализ обладает очень высокой чувствительностью. Он позволяет определять практически все известные элементы при их содержании до 10⁻⁷% масс.

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на селективном поглощении излучения свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар анализируемого образца. Поглощая излучение на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего через слой атомов излучения на этой частоте ослабляется.

Для того чтобы получить спектр поглощения (6 на рис. 17.8), вещество атомизируют (превращают в пар) и облучают потоком квантов $h\nu$. Кванты, удовлетворяющие условию (17.6), поглощаются в атомизаторе (2), а оставшиеся анализируются с помощью дисперсионного (3) и регистрирующего (5) устройств. В результате на экране отображается зависимость поглощения от энергии квантов — абсорбционный спектр.

Между количеством свободных атомов и интенсивностью света определенной длины волны, прошедшего через атомный пар, существует связь:

$$I = I_0 \exp(-K\nu l/N),$$

где I , I_0 — интенсивность падающего и прошедшего света; l — толщина поглощающего слоя; N — количество свободных атомов, зависящее от концентрации анализируемого элемента в пробе; $K\nu$ — коэффициент поглощения света в центре линии поглощения.

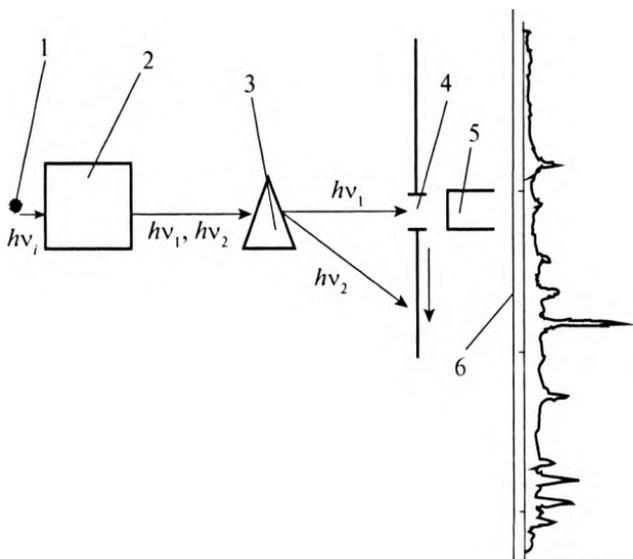


Рис. 17.8. Схема атомно-абсорбционного спектрометра: 1 — источник света; 2 — атомизатор с исследуемым веществом; 3 — дисперсионное устройство; 4 — выходная щель; 5 — регистрирующее устройство; 6 — абсорбционный спектр

Величина $\lg(I_0/I) = A$, называемая **оптической плотностью** или **атомной абсорбцией**, прямо пропорциональна концентрации элемента c :

$$A = K_l \nu l N c,$$

или

$$A = \epsilon l c \quad (\text{закон Бугера—Ламберта—Бера}), \quad (17.8)$$

где ϵ — молярный коэффициент светопоглощения.

Уравнение (17.8) можно представить в более простом виде, так как поглощающий слой атомного пара имеет практически одинаковую толщину, то есть $l = \text{const}$, поэтому

$$A = K c,$$

где K — коэффициент пропорциональности. Коэффициент K определяется условиями анализа и включает коэффициент атомного поглощения, толщину поглощающего слоя атомов l и другие параметры. При изменении условий анализа коэффициент K может меняться в широких пределах.

Для определения концентрации элементов атомно-абсорбционным методом используют три способа: метод сравнения, метод градуировочного

графика и метод добавок. Сущность метода сравнения состоит в том, что при одном режиме работы атомно-абсорбционного спектрофотометра измеряют величины атомного поглощения стандартного ($A_{ст}$) и анализируемого (A_x) растворов и затем рассчитывают концентрацию определяемого элемента, исходя из прямой пропорциональности между интенсивностями и концентрациями. Конечный результат рассчитывают с учетом величины навески анализируемой пробы и ее дальнейшего разбавления. Важным условием метода является близость химического состава исследуемого и стандартного растворов.

При использовании метода градуировочного графика готовят 5–7 стандартных растворов определяемого элемента и измеряют их атомные поглощения. Строят градуировочный график в координатах $A = f(c)$. Одновременно измеряют поглощение анализируемого раствора (A_x) и по градуировочному графику методом интерполяции находят концентрацию определяемого раствора (c_x).

Для уменьшения влияния примесей при определении элементов широко используют метод стандартных добавок. Сущность его состоит в использовании в качестве растворов сравнения самих анализируемых проб. Пусть в анализируемом растворе концентрация определяемого элемента c_x . При подготовке пробы к анализу отбирают четыре одинаковые порции раствора в мерные колбы одинаковой вместимости. К трем из них прибавляют различные объемы стандартного раствора с концентрацией c_1 определяемого элемента и доводят дистиллированной водой до метки. В результате получают четыре пробы с концентрациями: c_x ; $c_x + c_1$; $c_x + 2c_1$; $c_x + 3c_1$, причем добавки стандартного раствора должны находиться в пределах $\approx 0,5c_x$ или $\approx 2c_x$. Для каждого из полученных растворов измеряют атомное поглощение и строят градуировочный график в координатах $A - c_{\text{добавки}}$. Точка пересечения прямой с осью абсцисс дает величину c_x , то есть концентрацию определяемого элемента в анализируемой пробе.

Избирательное поглощение и усиление электромагнитных волн. Лазер

При прохождении света со сплошным спектром (то есть в этом свете присутствуют фотоны всех возможных значений энергии) через разряженный газ, состоящий из атомов, находящихся в основном (невозбужденном) состоянии, происходит избирательное поглощение тех фотонов, энергия которых соответствует разности уровней между основным и каким-либо возбужденным состоянием [постулат Бора

внутренних электронов на более высокие уровни и привести к диссоциации молекул.

В спектроскопии внутреннюю энергию представляют в виде суммы $E_{\text{вращ}}$ вращательной, $E_{\text{кол}}$ колебательной и $E_{\text{эл}}$ электронной энергий:

$$E = E_{\text{вращ}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}. \quad (17.9)$$

Состояние изолированной молекулы определяется набором квантовых чисел, описывающих ее вращательное, колебательное и электронное состояние. В процессе поглощения или испускания набор квантовых чисел изменяется. Например, если двухатомная молекула в основном электронном и нулевом колебательном состояниях имеет конкретную вращательную энергию, то при поглощении фотона она может перейти в возбужденное электронное состояние с иной колебательной и другой вращательной энергией. Существует много переходов, которые могут вызвать поглощение или испускание, но разрешены только переходы, соответствующие определенным правилам отбора.

Изменения электронной, колебательной и вращательной энергии могут происходить при поглощении или испускании единичного фотона, для которого в соответствии с (17.8) справедливо соотношение:

$$h\nu = (E'_{\text{эл}} - E''_{\text{эл}}) + (E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}}) + (E'_{\text{вращ}} - E''_{\text{вращ}}). \quad (17.10)$$

Значительно упрощает интерпретацию спектров тот факт, что обычно:

$$h\nu = (E'_{\text{эл}} - E''_{\text{эл}}) \gg (E'_{\text{кол}} - E''_{\text{кол}}) \gg (E'_{\text{вращ}} - E''_{\text{вращ}}). \quad (17.11)$$

Следовательно, линии вращательных, колебательных и электронных спектров находятся в различных областях.

§ 17.4. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Двухатомную молекулу можно рассматривать как жесткий ротатор¹ с межъядерным расстоянием r , равным его равновесному значению. Энергия ротатора согласно квантовой теории может принимать следующие значения:

$$E_{\text{вращ}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (17.12)$$

где I — момент инерции; J — квантовое число.

¹ Ротатором называют материальную точку, вращающуюся вокруг неподвижного центра.

(ν/ν_0) . Эти же длины волн присутствуют в эмиссионном спектре, если атомы газа перевести в возбужденное состояние. Избирательное поглощение называют **резонансным**, имея в виду совпадение частот поглощения и испускания. Спектр поглощения состоит из черных линий на непрерывном фоне. Таков спектр Солнца.

При прохождении света или радиоволн непрерывного спектра через вещество, в котором большинство атомов находятся в возбужденном состоянии, возможен обратный процесс — *избирательное усиление света соответствующей спектральной линии*. Этот эффект был теоретически предсказан А. Эйнштейном в 1919 г. Впервые эффект избирательного усиления был осуществлен Н.Г. Басовым, А.М. Прохоровым и Ч. Таунсом, за что им в 1964 г. была присуждена Нобелевская премия. Устройства, в которых реализуется этот эффект, были названы **лазерами**. Значение лазеров для современной цивилизации огромно. Сегодня их применяют в самых разнообразных областях: от лазерной указки до противоракетных устройств. Главное достоинство излучения, создаваемого лазерами, заключается в том, что оно когерентно, а это значит, что с его помощью можно передавать, хранить и читать информацию. Бытовым примером применения лазеров для хранения информации являются компакт-диски, запись и чтение с которых осуществляются с помощью полупроводниковых лазеров.

§ 17.3. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Типы молекулярных изменений, которые сопровождают поглощение излучения, зависят от характеристик излучения. В радиочастотной области энергия одного фотона очень низкая и способна изменить только ядерные спиновые состояния вещества, находящегося в магнитном поле. В микроволновой области наблюдаются изменения электронных спиновых состояний вещества с неспаренными электронами, находящегося в магнитном поле, и переходы между вращательными уровнями энергии газообразных молекул. В инфракрасной области поглощение вызывает изменение колебательной энергии, сопровождаемое изменением вращательной энергии. В видимой и ультрафиолетовой областях поглощение излучения обуславливает изменение электронной энергии молекулы, которое сопровождается изменениями ее колебательной и вращательной энергии. Изменение электронной энергии включает наиболее свободно удерживаемые электроны, так называемые валентные электроны. В дальнейшей ультрафиолетовой и рентгеновской областях энергии достаточно для того, чтобы вызвать переходы

Больцмана, согласно которому оказывается, что число молекул на уровне J увеличивается с J при его низких значениях, проходит через максимум и затем уменьшается по мере того, как J продолжает возрастать.

Линии вращательного спектра двухатомной молекулы расщепляются под действием внешнего электрического поля. Эффект носит название эффекта Штарка и является результатом взаимодействия молекулярного дипольного момента с электрическим полем.

§ 17.5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

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, происходит 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 r_e , при котором эти силы точно уравновешены и энергия полной системы минимальна. Поведение связи при сжатии и растяжении можно сравнить с поведением пружины.

Модель двухатомной молекулы, использующая аналогию с пружиной, получила название простого гармонического осциллятора (рис. 17.9). Ноль кривой отвечает 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 B' и B'' . Если энергию увеличить до значения σ_2 , то амплитуда колебания увеличится, то есть 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:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_\Sigma}}, \quad (17.16)$$

где $m_\Sigma = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ — приведенная масса системы.

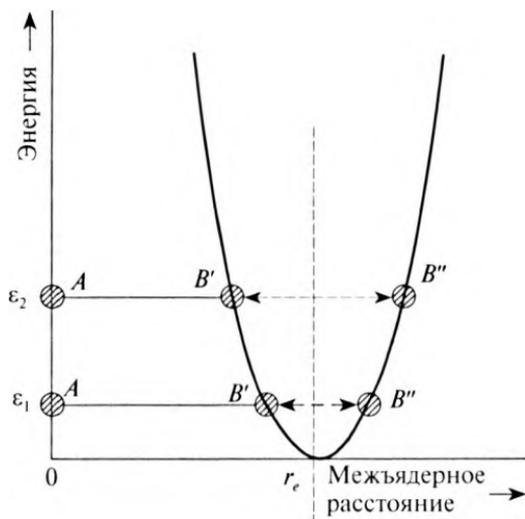


Рис. 17.9. Энергия гармонического осциллятора

В волновых числах — единицах, обычно употребляемых в колебательной спектроскопии, (17.16) соответствует выражение:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_y}}. \quad (17.17)$$

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 [см. (16.4)]. Для простого гармонического осциллятора решение имеет вид:

$$E_y = \left(v_z + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (17.18)$$

где $v = 1, 2, 3, \dots$ — колебательное квантовое число.

В обратных сантиметрах (17.18) соответствует:

$$\epsilon_y = \frac{E_y}{hc} = \left(v_z + \frac{1}{2} \right) h\tilde{\nu}. \quad (17.19)$$

Несколько таких значений представлены на рис. 17.10.

Особо отметим, что наименьшая колебательная энергия, которую можно получить, подставив $v_z = 0$ в формулу (17.18) или (17.19), равна

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (17.20)$$

$$I = m^* r^2, \quad (17.13)$$

где m^* — приведенная масса.

Вращательные уровни $(2J + 1)$ кратно вырождены.

Квантово-механическое рассмотрение вращательных переходов показывает, что молекула имеет вращательный спектр только в том случае, когда она обладает постоянным электрическим дипольным моментом. Причина заключается в том, что вращающийся диполь индуцирует осциллирующее электрическое поле, которое взаимодействует с электрическим полем излучения.

Квантово-механическое рассмотрение показывает также, что разрешены только переходы между вращательными уровнями, для которых $\Delta J = \pm 1$. При поглощении $\Delta J = +1$, а при испускании $J = -1$.

Частоты линий вращательного спектра принято выражать в обратных сантиметрах $\tilde{\nu} = \Delta E / hc$, что позволяет представить (17.12) в виде:

$$\frac{E}{hc} = \frac{\eta^2}{2I} J(J+1). \quad (17.14)$$

Почтовое число для перехода с уровня с квантовым числом $(J - 1)$ на уровень J определяется уравнением:

$$\tilde{\nu} = \frac{E^J}{hc} - \frac{E^{J-1}}{hc} = B[J(J+1) - (J-1)J] = 2BJ, \quad (17.15)$$

где $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ — вращательная постоянная.

Именно поэтому частота поглощения прямо пропорциональна квантовому числу того вращательного уровня, на который переходит молекула при поглощении кванта излучения. В результате в длинноволновой инфракрасной и микроволновой областях спектра двухатомной молекулы появится группа линий, расположенных на равных расстояниях друг от друга. Моменты инерции изотопных молекул заметно различаются, поэтому в спектре обнаруживаются отдельные группы линий, принадлежащие разным изотопам данной молекулы.

На практике обычно встречаются с задачей определения межъядерного расстояния на основе спектральных измерений в далекой инфракрасной или микроволновой области. Длины волн спектральных линий позволяют с помощью (17.15) вычислить момент инерции и, наконец, по уравнению (17.13) межъядерное расстояние.

Относительные интенсивности вращательных уровней зависят от относительных заселенностей уровней в начальном состоянии. Заселенность уровней при тепловом равновесии выражается распределением

или

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \tilde{\nu}. \quad (17.21)$$

Ее наличие означает, что колебательная энергия двухатомной (а в действительности и любой другой) молекулы никогда не может равняться нулю, то есть атомы никогда не могут быть полностью неподвижными относительно друг друга. Величина $(1/2)h\nu'$ или $(1/2)\tilde{\nu}$ 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. (17.16)].

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 происходить.

Из квантовой же механики следует, что колебательная энергия гармонического осциллятора может изменяться только в соответствии с правилом отбора для колебательных переходов:

$$\Delta v_s = \pm 1. \quad (17.22)$$

Чтобы колебательные переходы могли порождать спектр поглощения электромагнитного излучения, к (17.22) 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 $\tilde{\nu}$ получаем:

$$\varepsilon_{v_s+1 \rightarrow v_s} = (v_s + 1 + \frac{1}{2})\tilde{\nu} - (v_s + \frac{1}{2})\tilde{\nu} = \tilde{\nu}. \quad (17.23)$$

Столь простой результат очевиден из рис. 17.10; 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.

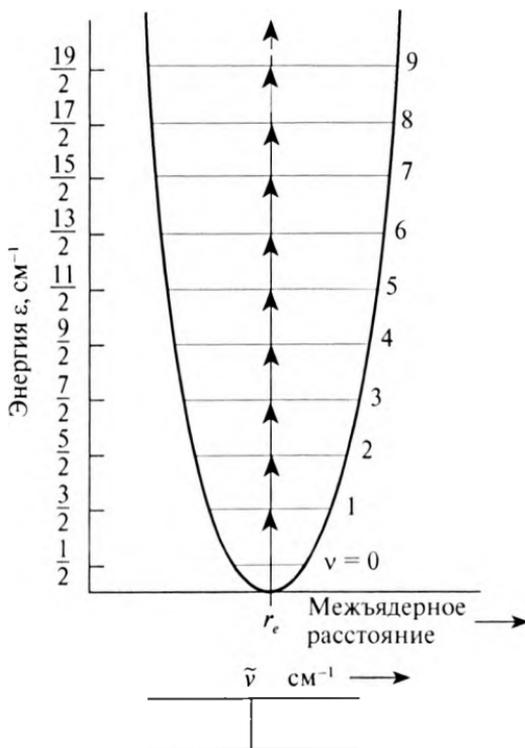


Рис. 17.10. Разрешенные значения энергии гармонического осциллятора

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% длины связи, законы движения становятся много сложнее. На рис. 17.11 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:

$$\Delta v_{\pm} = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (17.24)$$

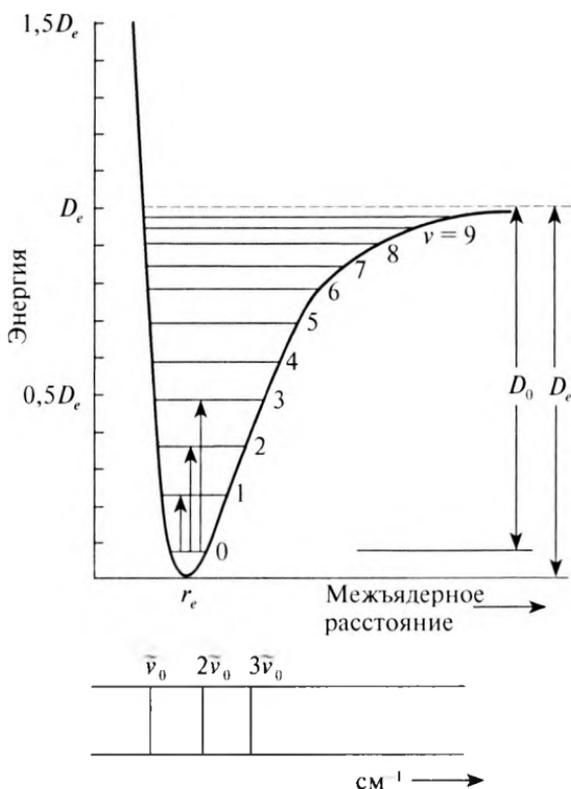


Рис. 17.11. Энергия реальной двухатомной молекулы. D — энергия диссоциации молекулы

По сравнению с гармоническим осциллятором в ангармоническом становятся дополнительно возможными переходы с большим изменением v_z . Вероятность последних, однако, как предсказывает теория и показывает эксперимент, быстро уменьшается, и сколько-нибудь заметной интенсивностью обладают обычно лишь линии с $\Delta v_z = \pm 1, \pm 2, \pm 3$. 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 $v_z = 1$ близка к 1% заселенности основного состояния ($v_z = 0$). Поэтому с достаточно хорошей точностью можно пренебречь всеми переходами с уровней $\Delta v_z > 3$ и ограничиться тремя:

- 1) $v_{z1} = 0; v_{z2} = 1; \Delta v_z = 1$ — сильный переход;
- 2) $v_{z1} = 0; v_{z2} = 2; \Delta v_z = 2$ — средний (слабый) переход;
- 3) $v_{z1} = 0; v_{z2} = 3; \Delta v_z = 3$ — слабый (очень слабый) переход.

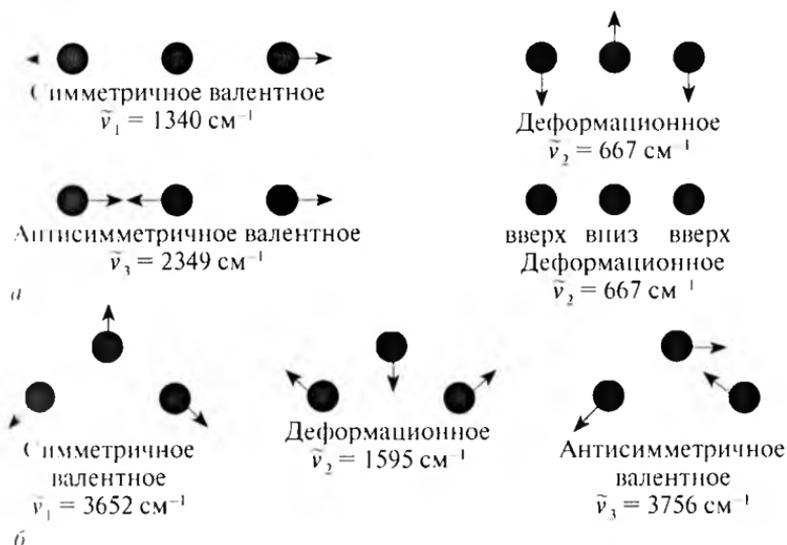


Рис. 17.12. Нормальные колебания симметричной линейной трехатомной молекулы CO_2 (а) и нормальные колебания нелинейной трехатомной молекулы H_2O (б)

Эти три перехода показаны на рис. 17.12. Спектральные линии, соответствующие этим переходам, располагаются около $\bar{\nu}_0$, $2\bar{\nu}_0$, $3\bar{\nu}_0$. Линия вблизи $\bar{\nu}_0$ называется *основной линией*, линии же, близкие к $2\bar{\nu}_0$ и $3\bar{\nu}_0$, называются *первым* и *вторым обертонами* соответственно. 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} .

§ 17.6. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР

В двухатомной молекуле колебательный переход должен одновременно сопровождаться изменением вращательной энергии. Расстояние между вращательными уровнями для типичной двухатомной молекулы составляет $1\text{--}10 \text{ см}^{-1}$; 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 $\bar{\nu}_0$, причем в самом центре полосы $\bar{\nu}_0$ линии не будет. Линии, расположенные с низкочастотной стороны от $\bar{\nu}_0$, 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 колебания, деформирующие молекулу (деформационные колебания); либо симметричные колебания атомов; либо антисимметричные. Для примера, на рис. 17.12 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. Поскольку 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.

У нелинейных трехатомных молекул, подобных H_2O , существует 3 нормальных колебания. Частоты (см^{-1}) самых сильных линий в спектре парообразных молекул воды приведены в табл. 17.2. 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

Таблица 17.2. Инфракрасные полосы паров воды

| $\bar{\nu}$, см^{-1} | Интенсивность | Отнесение |
|--------------------------------|---------------|------------------------------|
| 1595,0 | Очень сильная | $\bar{\nu}_2$ |
| 3151,4 | Средняя | $2\bar{\nu}_2$ |
| 3651,7 | Сильная | $\bar{\nu}_1$ |
| 3755,8 | Очень сильная | $\bar{\nu}_3$ |
| 5332,0 | Средняя | $\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3$ |
| 6874,0 | Слабая | $2\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_1$ |

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-фокковские методы расчета электронного строения, а компьютерные программы стали очень удобны в использовании, расчеты стали доступны даже для неспециалиста; стало возможным рассчитывать с достаточно высокой точностью колебательные спектры многоатомной молекулы, полимера или кристалла, где наряду с частотами и интенсивностями получаются 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*, которые затрагивают все атомы в одинаковой степени, и *колебания характеристических групп*, при которых сильные перемещения испытывает лишь небольшая часть молекулы. Частоты скелетных колебаний обычно приходится на область $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и характерны для линейных и разветвленно-цепных структур в молекуле. 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 по отношению 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. 17.13, где сравниваются инфракрасные спектры естественного и синтезированного тимидина. Необыкновенно точная корреляция между спектрами показывает, что синтезированный продукт полностью идентичен естественному.

Частоты колебаний характеристических групп, напротив, почти не зависят от строения молекулы в целом и, за редким исключением,

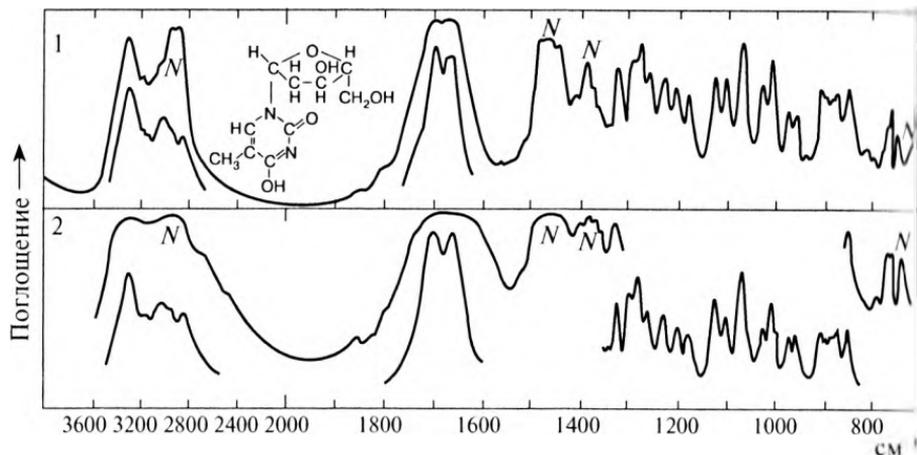


Рис. 17.13. Сравнение областей «отпечатка пальца» инфракрасных спектров синтезированного (1) и естественного (2) тимидина (*N* — поглощение жидкого парафина, в котором взвешен твердый тимидин)

приходятся на области частот, лежащие заметно выше или заметно ниже области частот скелетных колебаний; значения частот колебаний таких групп приведены в таблицах характеристических частот.

Понятие колебания характеристических групп распространяется на колебания обособленных частей молекулы, частоты которых не слишком близки к частотам скелетных колебаний. Так, локализованные кратные связи (например, $>C=C<$ или $-C=C-$) имеют частоты, которые являются весьма характерными. Однако когда две такие обособленные группы со сравнимыми частотами оказываются в молекуле рядом, возникает резонансное взаимодействие, значительно сдвигающее наблюдаемые частоты относительно ожидаемой величины. Сдвиги частот характеристических групп могут возникать и по другим причинам, в частности в результате взаимодействия между различными молекулами. Однако уже сами по себе сдвиги частот характеристических групп, обусловленные резонансными или межмолекулярными эффектами, являются высокохарактеристическими 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:

$$\bar{\nu}_{\text{газ}} > \bar{\nu}_{\text{жид}} \approx \bar{\nu}_{\text{раствор}} > \bar{\nu}_{\text{тверд}} \quad (17.25)$$

Итак, в заключение отметим, что количественный анализ в инфракрасной спектроскопии осуществляется на основе закона Бугера–Ламберта–Бера [см. (17.8)].

§ 17.7. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Агрегатное состояние вещества, как указывалось выше, влияет на инфракрасный колебательный спектр. В коротковолновой инфракрасной области (второе название — ближняя инфракрасная область), где полосы поглощения обусловлены смещенными колебаниями и обертонами преимущественно простых связей (C—C, N—H, C—H, O—H, S—H), спектр конденсированных сред содержит, как правило, широкие, мало интенсивные и плохо структурированные полосы, и поэтому он мало пригоден для установления структуры исследуемого соединения. Между тем метод ближней инфракрасной спектроскопии (БИК) широко внедряется в системе производства и контроля лекарственных средств; описан во всех ведущих фармакопеях. Внедрению метода способствовали, с одной стороны, сложности в идентификации вещества по наличию функциональных групп, требующей высокой квалификации персонала, с другой — создание для БИК доступного оборудования и соединение метода с хемометрической системой обработки результатов. *Хемометрика* представляет собой раздел аналитической химии, ставящий целью получение химических данных с помощью математических методов обработки данных. В методе БИК с его помощью осуществляется сравнение спектров исследуемых лекарственных форм со спектрами стандартов. Метод предполагает проведение сравнения в многомерном пространстве, осями которого являются виды наблюдений. Результат каждого наблюдения откладывается на соответствующей оси. В настоящее время для сравнения чаще всего используют два хемометрических метода анализа: кластерный и дискриминационный. При кластерном анализе исходное множество наблюдений распределяется на поддающиеся интерпретации группы, или кластеры, по принципу максимальной схожести, то есть максимально схожие объекты объединяются в одну группу — класс. Дискриминационный анализ предполагает формирование классов по признакам различия.

Затем сформированные классы располагаются по иерархическому принципу. Каждый класс вкладывается в другой класс более высокой иерархии.

В качестве базового принципа определения схожести или различия используют расстояние Евклида, определяемое по теореме Пифагора. Роль гипотенузы играет расстояние между точками объектов исследования, а роль катетов — расстояния по осям координат. Для определения степени близости вводят «порог» — расстояние Евклида, нормализованное относительно среднего значения в группе. Чем меньше порог между измеряемым объектом и средним значением, тем больше вероятность принадлежности объекта к данной группе.

§ 17.8. 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 между ними происходит обмен энергией. Если молекула в момент столкновения находится в основном состоянии, часть энергии фотона может передаваться молекуле, а электромагнитное излучение уменьшит свою частоту. В спектре рассеянного света кроме линии падающего света с волновым числом $\tilde{\nu}_0$ появляются линии с меньшим волновым числом $\tilde{\nu}_i < \tilde{\nu}_0$ (стоксовы линии). Энергия перехода молекулы характеризуется разностью $\Delta\tilde{\nu}_i = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i$. 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 $\tilde{\nu}_i > \tilde{\nu}_0$ (антистоксовы линии). Стоксовы и антистоксовы линии расположены симметрично относительно линии падающего света и составляют спектр комбинационного рассеяния, который простирается до $\Delta\tilde{\nu} = 4000 \text{ см}^{-1}$ в обе стороны от $\tilde{\nu}_0$.

Линии КР имеют низкую интенсивность, поэтому установка для получения спектров КР включает лазер, исполняющий роль мощного источника монохроматического излучения.

Данные, полученные из спектров КР и ИК, дополняют друг друга. Детальное рассмотрение правил отбора для комбинационного рассеяния показывает что если молекула имеет центр симметрии, то любое колебание, которое активно в ИК-спектре, будет неактивно в спектре КР, и наоборот.

§ 17.9. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Переходы между электронными состояниями молекул приводят к поглощению и испусканию излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Они могут сопровождаться переходами между вращательными и колебательными состояниями.

Электронные спектры имеют все молекулы, так как переход от одной электронной структуры к другой всегда обусловлен взаимодействием с электромагнитным излучением. В электронных спектрах гомоядерных двухатомных молекул, не имеющих вращательных или

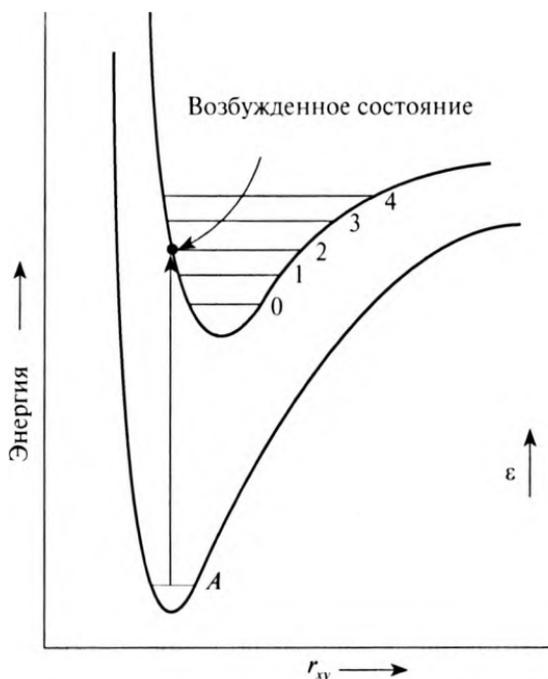


Рис. 17.14. Электронные термы двухатомной молекулы. Стрелкой показан переход системы при поглощении видимого или ультрафиолетового света

колебательно-вращательных спектров, проявляется вращательная и колебательная структура.

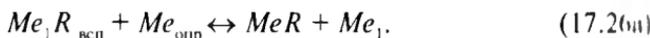
На рис. 17.14 показаны потенциальные кривые для основного и первого возбужденного состояния двухатомной молекулы. В возбужденном состоянии молекула имеет иную электронную структуру, и ее потенциальная энергия выше. Равновесное межъядерное расстояние в возбужденном состоянии больше, чем в основном; оно характеризуется меньшей энергией диссоциации. Если минимуму потенциальной энергии возбужденного состояния будут соответствовать достаточно большие межъядерные расстояния, то в результате поглощения излучения будут образовываться возбужденные молекулы с энергией достаточной для их диссоциации. Поскольку к диссоциации могут приводить переменные количества энергии, происходит непрерывное поглощение и на спектре образуется непрерывный континуум, положение которого позволяет с большой точностью определить энергию диссоциации молекулы.

Электронный спектр конденсированных сред практически теряет структурированный характер. 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 спектры поглощения 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 «времени жизни» возбужденного состояния молекулы, по сравнению с возбужденным состоянием отдельных атомов, которые дают линейчатый спектр. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга (16.5), $\Delta E \Delta t \geq h$, где h — постоянная Планка. У возбужденных атомов время «жизни» $\Delta t \sim 10^{-8}$ с, а у молекул вследствие значительно большей вероятности безызлучательных 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 $\Delta \lambda \sim 10^{-3}$ нм, а при $\Delta t \sim 10^{-13}$ с $\Delta \lambda \sim 100$ нм. Поэтому характерные полосы поглощения электронного спектра в видимой и ультрафиолетовой областях имеют полуширину около 100 нм.

соединения в результате реакций комплексообразования с соответствующими фотометрическими реагентами:



В косвенных методах применяют различные варианты, но чаще всего используют вспомогательные светопоглощающие соединения Me_1R , в которых определяемый ион Me^{c+} вытесняет вспомогательный ион MeI^{c+} по реакции замещения, не образуя при этом светопоглощающего соединения:



В результате реакции концентрация вспомогательного светопоглощающего соединения Me_1R уменьшается пропорционально концентрации вступившего в реакцию определяемого иона Me^{c+} .

Фотометрия относится к среднечувствительным методам. Минимальные значения определяемых концентраций составляют 10^{-7} М.

§ 17.10. 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, 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

$$\bar{\mu} = \sum_i q_i \bar{r}_i. \quad (17.27)$$

§ 17.11. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Если непроводящее вещество поместить в электрическое поле E , например, между пластинами конденсатора, то отрицательные заряды

Поглощение излучения в области электронного спектра используют в фотометрических методах анализа.

Фотометрическими методами анализа называют группу спектральных методов абсорбционной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой частях электронного спектра.

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 [см. (17.8)]. Анализ проводят в той области спектра, в которой исследуемый раствор имеет наибольшее поглощение (рис. 17.15).

В спектрофотометрии используют поглощение монохроматического света определенной длины волны. Спектрофотометрию применяют 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

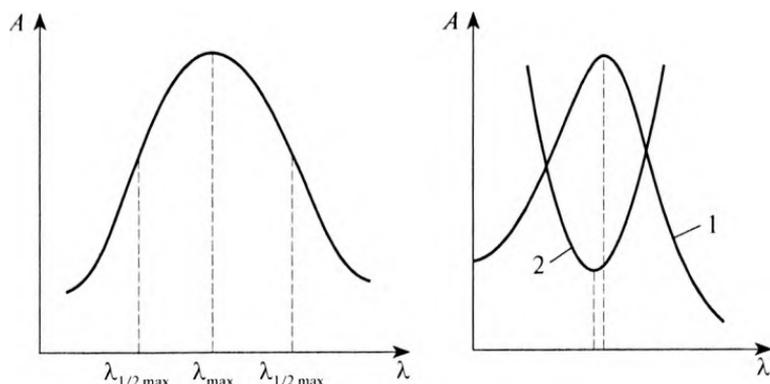


Рис. 17.15. Правило выбора области фотометрирования: 1 — электронный спектр пробы; 2 — спектр светофильтра

в образце ориентируются в направлении положительной пластины, а отрицательные заряды — в направлении отрицательно заряженной пластины. Под действием поля образец поляризуется. Поляризация характеризуется вектором \mathbf{P} , называемым поляризацией, его величина равна полному дипольному моменту на единицу объема. Для изотропного вещества направление \mathbf{P} совпадает с направлением внешнего поля. Величина поляризации вещества, содержащего большое число молекул, пропорциональна напряженности электрического поля:

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad (17.28)$$

где χ — электрическая восприимчивость.

Вместо электрической восприимчивости обычно применяют диэлектрическую проницаемость, которая для изотропного случая определяется соотношением:

$$\varepsilon = \frac{D}{E}, \quad (17.29)$$

где E — величина напряженности электрического поля; D — величина электрического смещения \mathbf{D} , которое определяется выражением:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}. \quad (17.30)$$

Для изотропной среды все эти векторы имеют одинаковое направление. Подстановка (17.28) в (17.30) и сопоставление с уравнением (17.29) показывают, что

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi, \quad (17.31)$$

так что уравнение (17.26) может быть записано в виде:

$$\mathbf{P} = ((\varepsilon - 1)/4\pi)\mathbf{E}. \quad (17.32)$$

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_a , представляет собой диэлектрическую проницаемость среды ϵ :

$$\epsilon = \frac{C_x}{C_a}. \quad (17.33)$$

Величина диэлектрической проницаемости вещества зависит от температуры и частоты переменного электрического поля. Она характеризует способность материала ослаблять действие внешнего электрического поля.

§ 17.12. 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, отражает выражение:

$$P_0 = (\mu^2/3kT)E, \quad (17.34)$$

где μ — вектор постоянного дипольного момента молекулы; k — постоянная Больцмана; E — 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.

Способность молекулы поляризоваться 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 $\alpha_c E$ обусловлен деформацией ядерного скелета молекулы под действием электрического поля. Коэффициент пропорциональности α_c называется *средней колебательной поляризуемостью* молекулы. В первом приближении α_c не зависит от температуры.

Величина полной поляризации \mathbf{P} , которая включает все три вклада, равна среднему моменту в направлении поля, умноженному на число молекул N в единице объема ($N = N_A/V$):

$$\mathbf{P} = N \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_e + \alpha_v \right) \mathbf{E}_i. \quad (17.35)$$

Нахождение средней напряженности внутреннего поля \mathbf{E}_i представляет значительную трудность. Тем не менее для разбавленных газов и слабо полярных жидкостей было получено уравнение:

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A}{3} \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_e + \alpha_v \right), \quad (17.36)$$

где \mathbf{P} — молярная поляризация; M — молярная масса вещества; ρ — его плотность.

§ 17.13. 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, то есть преломляясь (рис. 17.16).

Показателем преломления n называют отношение синуса угла падения луча света (i_1) к синусу угла его преломления (i_2):

$$n_{2-1} = \frac{\sin i_1}{\sin i_2}. \quad (17.37)$$

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:

$$n = c/v. \quad (17.38)$$

Отсюда следует, что относительный показатель преломления (n_{2-1}) представляет собой отношение скоростей распространения

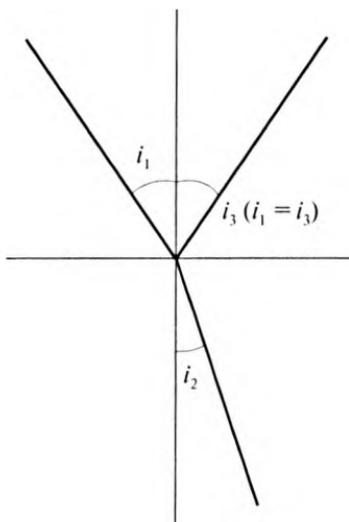


Рис. 17.16. Преломление света на границе двух сред

световых волн в двух средах или, с учетом (17.36), отношение абсолютных показателей преломления двух сред:

$$n_{2-1} = \frac{n_1}{n_2}. \quad (17.39)$$

На практике обычно измеряют 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_1 за единицу и считают $n_{2-1} = n_2 = n$. 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_{480}^{25} обозначает показатель преломления при 25 °С для голубой линии кадмия с длиной волны 480 нм. Вместо длины волны часто применяют буквенные обозначения. Так, например, n_D^{25} , n_C^{25} , n_F^{25} обозначают показатели преломления при 25 °С 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:

$$\varepsilon = n^2, \quad (17.40)$$

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, то есть от природы вещества.

Показатель преломления растворов в общем случае зависит от состава сложным образом, но в идеальных системах (образующихся без изменения объема и поляризуемости компонентов) он обладает свой-

преломления, а другой константой — молярной рефракцией R_n , которая практически свободна от влияния температуры, давления и агрегатного состояния молекул.

$$R_n = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (17.44)$$

Молярная рефракция определяется главным образом числом и свойствами валентных электронов; она прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы α_n , обусловленной смещениями электронов.

Поэтому молярная рефракция численно равна сумме рефракций связей, входящих в соединение. Рефракции связей приведены в специальных таблицах, которые позволяют рассчитывать молярную рефракцию любого соединения. Здесь наибольшее распространение получили таблицы Фогеля.

Определение молярной рефракции часто служит для проверки предварительных предположений о составе и строении исследуемых органических соединений. С этой целью экспериментальное значение молярной рефракции сравнивают с суммой соответствующих рефракций связей. Существуют и другие способы расчета молярной рефракции, например по атомным рефракциям, приводимым также в специальных таблицах. Аддитивность атомных рефракций подтверждается выявленной экспериментально простой связью молярных рефракций соседних членов гомологического ряда:

$$R_{n+1} - R_n = R_{CH_2} \quad (17.45)$$

Показатель преломления измеряют обычно в видимой части спектра с использованием рефрактометра Аббе, конструкция которого использует преломление лучей в призме, и рефрактометра 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.

ном аддитивности и линейно связан с составом, если состав выра-
жен в объемных долях φ :

$$n = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2, \quad (17.41)$$

где n , n_1 , n_2 — показатели преломления смеси и компонентов; φ , φ_1 , φ_2 — объемные доли компонентов.

В уравнении (17.41) объемные доли, разумеется, можно заменить другими, пропорциональными им единицами концентрации, например молярностью.

Линейное уравнение (17.41) демонстрирует свойство аддитивности показателей преломления. Оно является основой для количественного анализа растворов, методом, получившим название — *рефрактометрия*.

В жидких системах линейная зависимость (17.41) во всем диапазоне концентраций редко соблюдается, и ее используют только для не очень точного определения состава.

Для рефрактометрического анализа разбавленных растворов большое значение имеет уравнение:

$$n = n_0 + k \cdot c, \quad (17.42)$$

где n — показатель преломления раствора; n_0 — показатель преломления чистого растворителя; c — концентрация раствора; k — эмпирический коэффициент.

Способ выражения концентрации в данном случае не имеет принципиального значения, так как в разбавленных растворах любые единицы концентрации пропорциональны друг другу.

Показатель преломления при данной температуре и длине волны является важной константой, характеризующей химическое соединение, и поэтому его широко используют для идентификации соединения и определения степени его чистоты. Рассматривая загрязненный препарат как разбавленный раствор примеси в чистом веществе, можно определить содержание примеси x по линейному соотношению (17.42), переписав его в виде:

$$x = \frac{n - n_{\text{чист.}}}{k}. \quad (17.43)$$

Коэффициент k лучше определить экспериментально.

Рефрактометрию часто используют для определения строения химического соединения. При этом чаще всего пользуются не коэффициентом

§ 17.14. 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 H поля (рис. 17.17).

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. 17.18, *a*).

Если же направления колебаний световой волны упорядочены каким-либо образом, то свет называют поляризованным, а если же колебания упорядочены так, что вектор электрического поля колеблется в одной плоскости (рис. 17.18, *б*), то свет называют *плоскополяризованным*.

Плоскость, в которой колеблется световой вектор в плоскополяризованной волне, называют плоскостью колебаний. По историческим

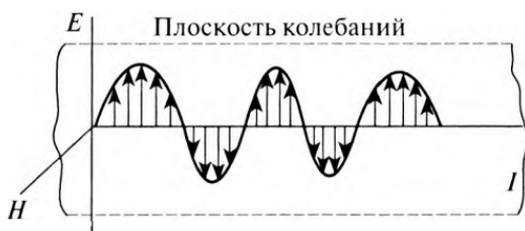


Рис. 17.17. Модель световой волны

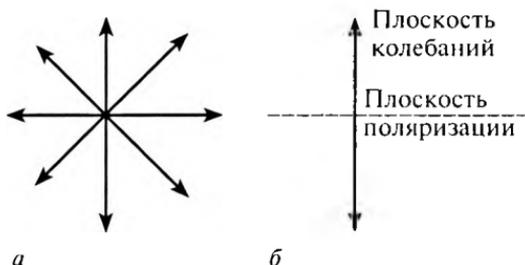


Рис. 17.18. Направления колебаний светового вектора в естественном (*a*) и плоскополяризованном (*б*) свете

Пример 17.1.

Определить молярную рефракцию пропионовой кислоты C_2H_5COOH ($M = 74,05$ г/моль) при $20^\circ C$.

Решение.

Плотность пропионовой кислоты рассчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{m}{m_{H_2O}} \rho_{H_2O},$$

поскольку 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.

Понесем, 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. 17.3).

В пропионовой кислоте

$$3R_C = 3 \cdot 2,418 = 7,254$$

$$6R_H = 6 \cdot 1,100 = 6,600$$

$$1R_{O \text{ гидроксил}} = 1,525$$

$$1R_{O \text{ карбоксил}} = 2,2111$$

$$\text{Сумма } 17,590$$

$$\Delta R_m = 17,68 - 17,59 = 0,09 \text{ см}^3$$

Таблица 17.3. Расчетные данные для определения молекулярной рефракции

| Атом и связь | R_m | Атом и связь | R_m |
|----------------|--------|-----------------------|-------|
| H | 1,100 | O в карбоксиле | 2,211 |
| C | 2,418 | O в простом эфире | 1,643 |
| C=C | 5,967 | Двойная связь C=C | 1,733 |
| C≡C | 8,865 | Тройная связь C≡C | 2,398 |
| C ₆ | 13,900 | Трехчленное кольцо | 0,71 |
| O в гидроксиле | 1,525 | Четырехчленное кольцо | 0,48 |

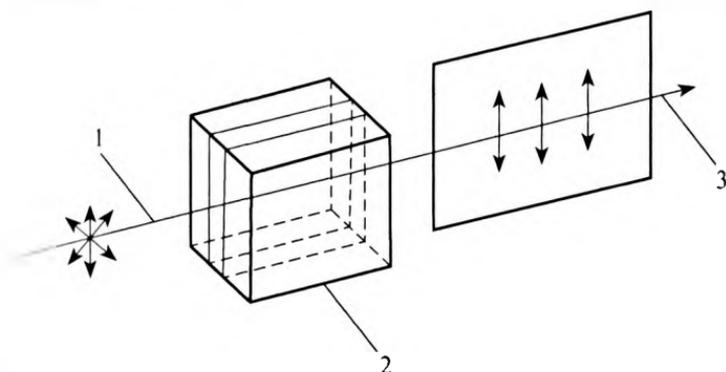


Рис. 17.19. Схема получения поляризованного света: 1 — неполяризованный свет; 2 — поляроид; 3 — поляризованный свет

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. 17.19), которые называются поляроидами. Поляризация света происходит благодаря анизотропии свойств таких кристаллов, допускающей распространение колебаний поля только в одной плоскости.

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:

$$\varphi = \alpha l. \quad (17.46)$$

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):

$$\varphi = [\alpha] cl. \quad (17.47)$$

Здесь c — массовая концентрация раствора; $[\alpha]$ — удельная поперечная вращения (удельное оптическое вращение). Величина $[\alpha]$ увеличивается 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 ($\lambda = 589,3$ 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 d 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, то есть 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.

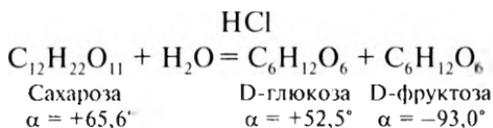
§ 17.15. ПОЛЯРИМЕТРИЯ

Поляриметрией называют группу оптических методов количественного анализа, основанных на использовании линейной связи между углом поворота плоскости поляризации поляризованного света, прошедшего через раствор, и концентрацией оптически активного вещества в растворе.

Теоретической основой поляриметрии является закон Био (17.47). Для растворов веществ, оптическая активность которых обусловлена хиральным строением, удельное вращение зависит от концентрации раствора c , и эту зависимость можно представить в виде степенного ряда. Например, для сахарозы

$$\alpha_D^{20} + 66,56 + 8 \cdot 10^{-4} c - 2 \cdot 10^{-4} c^2. \quad (17.48)$$

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 энзима пенициллиназы при их совместном присутствии. Энзим 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 $-8,6^\circ$. Синтетическая камфора не вращает плоскость поляризации.

§ 17.16. РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ, ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЯДЕРНО-МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

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.

Магнитные свойства вещества

Источником магнитных свойств вещества являются электрические токи. Вокруг них формируются магнитные поля, позволяющие взаимодействовать движущимся зарядам друг с другом на расстоянии. Для количественной оценки магнитного поля используют магнитную индукцию B — векторную величину, показывающую с какой силой магнитное поле действует на движущийся заряд. Графически поле изображают с помощью силовых линий магнитного поля. Силовые линии выходят из северного магнитного полюса N и входят в южный S (рис. 17.20).

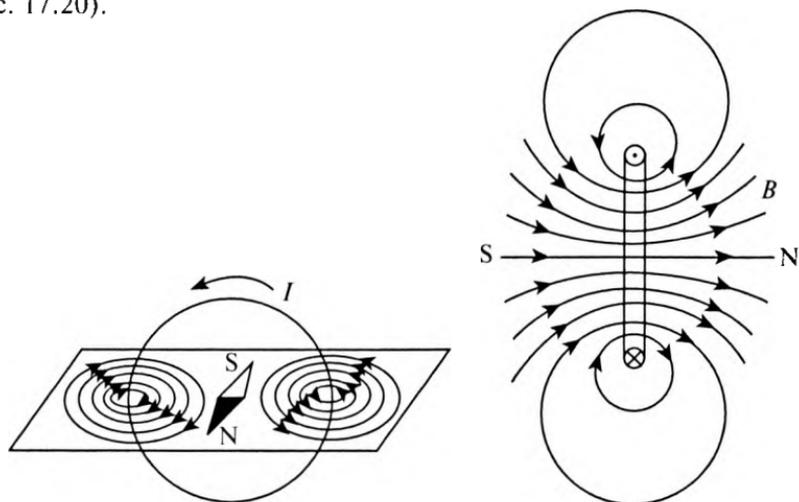


Рис. 17.20. Модель магнитного диполя

Электрический ток, протекающий по замкнутому контуру, считается элементарным источником магнетизма и называется *магнитным диполем* (см. рис. 17.20). Магнитный диполь обладает дипольным моментом $\vec{\mu}$, благодаря чему он ведет себя в магнитном поле подобно стрелке компаса. *Магнитный момент* является основной величиной, характеризующей магнитные свойства вещества. Для магнитного диполя он вычисляется по формуле:

$$\vec{\mu} = I \cdot S_r \cdot \vec{n}, \quad (17.49)$$

где I — ток, протекающий по контуру; S_r — площадь, охватываемая контуром; \vec{n} — единичный вектор, направленный перпендикулярно площадке S_r .

Направление магнитного момента находится по правилу буравчика: если вращать ручку буравчика в направлении тока, то направление магнитного момента будет совпадать с направлением поступательного движения буравчика.

Магнитным моментом обладают и элементарные частицы. Электронные оболочки атомов и молекул имеют орбитальные магнитные моменты, связанные с круговыми токами, возникающими при движении электронов по оболочкам. Кроме того, у электронов и других элементарных частиц существует спиновый магнитный момент. Он связан с особым, присущим только элементарным частицам, механическим движением, характеризующимся *спином*. Аналога спину в классической науке не существует, но чисто условно его можно рассматривать как вращение частицы вокруг своей оси.

Спиновые и орбитальные магнитные моменты складываются между собой в полный магнитный момент атома. Если оказывается, что магнитный момент атома отличен от нуля, вещества из таких атомов называют *парамагнетиками*, а если равен нулю — *диамагнетиками*. Некоторые вещества, например железо, кобальт, никель, обладают способностью намагничиваться в определенных условиях и оставаться намагниченными после

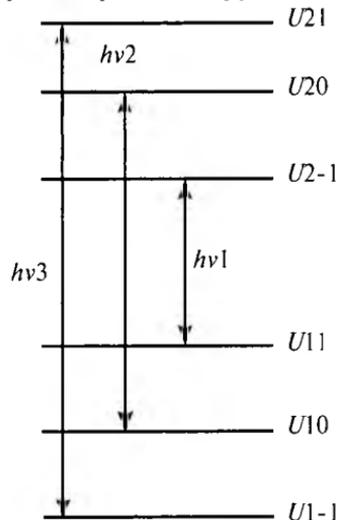


Рис. 17.21. Фрагмент энергетической диаграммы парамагнитного вещества во внешнем магнитном поле

устранения внешнего магнитного поля. Такие вещества называются *ферромагнетиками*.

Парамагнитные вещества обладают свойством втягиваться в магнитное поле, а диамагнитные вещества — выталкиваться им.

Парамагнитные вещества во внешнем магнитном поле за счет взаимодействия магнитных моментов с внешним магнитным полем обладают специфической энергетической диаграммой (рис. 17.21), являющейся паспортом данной системы, по которому с помощью спектральных методов можно изучать ее свойства.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Энергетическая диаграмма частиц, магнитный момент которых отличен от нуля, во внешнем магнитном поле представляет собой набор горизонтальных линий — уровней (см. рис. 17.21). Расположение уровней в пространстве энергий определяется природой частиц и величиной внешнего магнитного поля.

При магнитных полях, реализуемых в эксперименте ($B \sim 0,1 - 1,0$ Тл), расстояние между уровнями соответствует энергии квантов $h\nu$ электромагнитной волны СВЧ-диапазона (миллиметровый диапазон волн). Следовательно, если на такую систему воздействовать СВЧ-излучением, то под его воздействием парамагнитные частицы будут

переходить из низких энергетических состояний (U_{1-1}, U_{10}, U_{11}) в более высокие (U_{2-1}, U_{20}, U_{21}), поглощая при этом соответствующие кванты ($h\nu_1 = U_{2-1} - U_{11}$; $h\nu_2 = U_{20} - U_{10}$; $h\nu_3 = U_{21} - U_{1-1}$).

В результате на кривой поглощения СВЧ-излучения от энергии его квантов образуются максимумы (рис. 17.22), отражающие энергетическую диаграмму объекта исследования, а значит, и его природу. Явление, приводящее к возникновению подобных кривых, называется *электронным парамагнитным резонансом* (ЭПР), метод их получения — методом ЭПР, а кривые, снимаемые методом ЭПР, — *спектром ЭПР*.

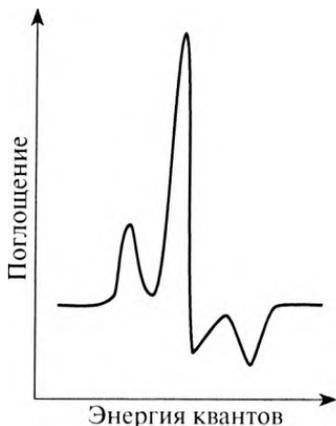


Рис. 17.22. Схематическое изображение спектра электронного парамагнитного резонанса

изображена на рис. 17.23, в магнитном поле величиной B может обладать только энергиями U_0, U_1, U_2, U_3, U_4 или U_5 , и никакой другой. Расстояние между уровнями определяется природой системы и линейно зависит от величины внешнего магнитного поля. В отсутствие внешнего магнитного поля все состояния имеют одинаковую энергию, то есть вырождаются.

Переход такой системы из одного энергетического состояния в другое, более высокое, возможен лишь при сообщении системе дополнительной энергии, источником которой могут быть фотоны электромагнитного излучения. Для осуществления перехода необходимо, чтобы энергия фотона $h\nu_i$ соответствовала разности энергий уровней, между которыми происходит переход:

$$h\nu_i = U_{i+1} - U_i, \quad (17.50)$$

где U_{i+1} — вышестоящий уровень, на который совершается переход; U_i — нижестоящий уровень, с которого совершается переход; h — постоянная Планка; ν_i — частота электромагнитного излучения.

Переход в более высокое энергетическое состояние сопровождается поглощением фотона $h\nu$, в результате на кривой поглощения электромагнитного излучения от частоты ν образуется максимум, соответствующий частоте ν . Если же в падающем излучении фотонов разной частоты, но удовлетворяющих условию (17.49) несколько, то максимумов на кривой поглощения также оказывается несколько (рис. 17.24).

Явление избирательного поглощения электромагнитного излучения ядрами атомов в магнитном поле называется *ядерным магнитным резонансом (ЯМР)*, а кривая поглощения — *спектром ЯМР* (см. рис. 17.24). ЯМР возникает вследствие квантовых переходов ядер,

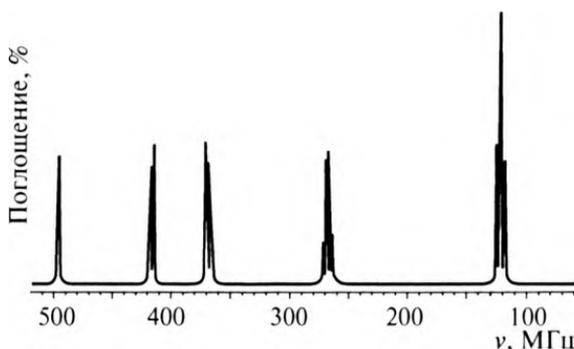


Рис. 17.24. Спектр ядерного магнитного резонанса

Метод ЭПР позволяет получить уникальные сведения о парамагнитных центрах: предоставляет информацию о валентности центров, координационном окружении, локальной симметрии, гибридизации орбиталей, дает полную характеристику кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. И, что очень важно, метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

Однако спектр ЭПР это не только характеристика иона в кристалле, но и характеристика самого кристалла, позволяющая судить об его неоднородностях, так как каждый ион в каждом веществе имеет свои уникальные параметры. В этом случае парамагнитный центр является своеобразным зондом, дающим спектроскопические и структурные характеристики своего микроокружения.

Ядерный магнитный резонанс

Ядра атомов состоят из нуклонов (протонов и нейтронов), обладающих собственным моментом количества движения — спином. Спин обуславливает их дипольные магнитные моменты, складывающиеся в дипольный магнитный момент ядра, который чаще всего оказывается отличным от нуля. Неисключение составляют ядра с четным массовым и четным зарядовым числом (четно-четные ядра) — их магнитный момент равен нулю.

Наличие магнитного момента позволяет ядрам взаимодействовать с внешним магнитным полем, а поскольку взаимодействие связано с микрочастицами, оно носит квантовый характер. В результате энергия ядер в магнитном поле становится дискретной величиной, имеющей в конкретном магнитном поле строго определенный список разрешенных значений. Энергетическая диаграмма ядра приобретает вид набора горизонтальных линий — уровней энергии. Например, ядро, энергетическая диаграмма которого

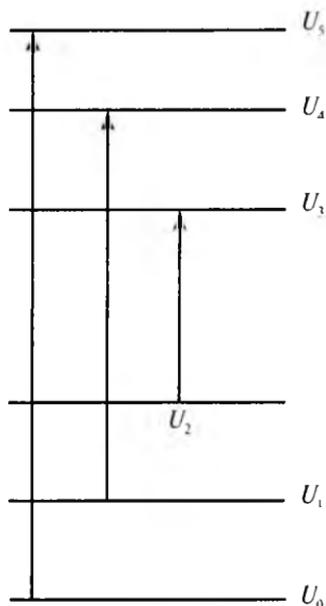


Рис. 17.23. Фрагмент энергетической диаграммы ядра в постоянном магнитном поле

пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен.

Рассмотренный метод получения спектров ЯМР имеет множество недостатков, поэтому в современных приборах ЯМР используется метод так называемой импульсной спектроскопии (PW), основанной на фурье-преобразованиях сигнала, получаемого при облучении образцов прямоугольными импульсами электромагнитного излучения.

Спектры ЯМР позволяют осуществлять качественный и количественный анализ вещества. Анализ базируется на двух замечательных свойствах ЯМР. Во-первых, сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы, лежат в строго определенных участках спектра, и, во-вторых интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов.

Магнито-резонансная томография

Организм человека представляет собой совокупность органических и неорганических молекул аналогичных тем, что содержатся в объектах физики и химии. Поэтому явление ЯМР с успехом применяют в медицине для получения информации о внутренней структуре организма.

Чтобы наблюдать ЯМР организма человека, его помещают в постоянное магнитное поле и подвергают действию радиочастотных полей. В катушке индуктивности, окружающей исследуемый объект, возникает переменная электродвижущая сила, амплитудно-частотный спектр которой несет информацию о пространственной плотности и других параметрах резонирующих атомных ядер. Компьютерная обработка этой информации формирует объемное изображение (*томограмму*) срезов внутренней структуры объекта.

Метод получения томограмм, реализующий особого рода количественный анализ сигнала ЯМР, называется *магнито-резонансной томографией*.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?

вызванных электромагнитным излучением. Частота излучения, требуемая для наблюдения ЯМР, зависит от природы вещества и величины внешнего магнитного поля. В магнитных полях, реализуемых в эксперименте, она соответствует радиочастотному диапазону (сотни МГц).

ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР снимают с помощью ЯМР-спектрометров (рис. 17.25). В центре любого спектрометра ЯМР является мощный магнит, между полюсами которого (2) помещают образец (1). Образец для улучшения однородности магнитного поля заставляют вращаться. Затем на образец подают электромагнитное излучение, вырабатываемое генератором (3), частоту которого постепенно увеличивают. При достижении частоты, удовлетворяющей условию (17.50), ядра осуществляют переходы с низших энергетических состояний на более высокие (говорят, *ядра резонируют*). Поглощение энергии фиксирует регистрирующее устройство (4). Частоту электромагнитного поля увеличивают до тех

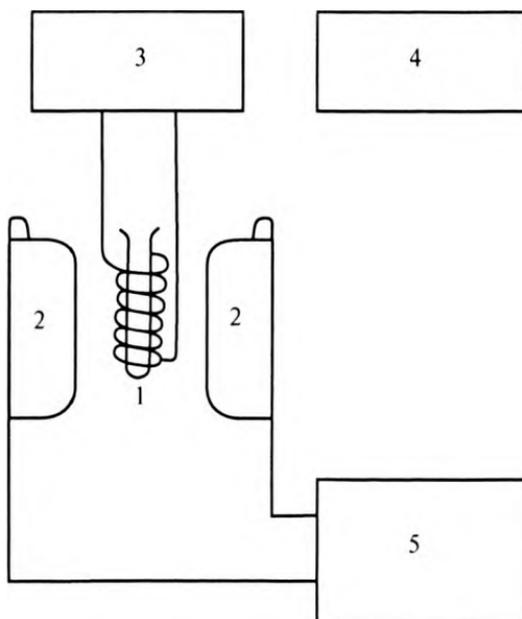


Рис. 17.25. Схема ЯМР-спектрометра: 1 — исследуемый образец; 2 — полюса электромагнита; 3 — генератор радиочастотного излучения; 4 — регистрирующее устройство, фиксирующее поглощение излучения; 5 — питание магнита

9. Что такое «область отпечатков пальцев»?
10. Как классифицируют колебания атомов в молекуле?
11. Какие особенности имеются у спектров КР? Каков механизм их возникновения?
12. Объясните сущность ЭПР и ЯМР. Для каких целей используют эти явления?
13. Какая связь называется полярной?
14. Что называется диэлектрической проницаемостью вещества?
15. Что такое показатель преломления?
16. Для решения каких задач применяют рефрактометрию?
17. Какой свет называется поляризованным?
18. Что такое удельное вращение и молекулярное вращение?
19. Для фотометрического определения содержания железа в исследуемом образце его растворили в кислоте, добавили реагенты, образующие окрашенный комплекс, и довели объем до 100 мл. Оптическая плотность полученного раствора оказалась равной 0,265. Параллельно приготовили пять стандартных растворов, содержащих 0,06; 0,12; 0,18; 0,24; 0,30 мг соответственно и измерили их оптическую плотность, которая оказалась равной 0,2; 0,27; 0,35; 0,44 и 0,55. Вычислите содержание железа в образце.
Ответ: 0,113 мг.

Глава 18

ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

На рубеже IX–XX вв. в классических работах Гиббса была показана возможность применения молекулярно-кинетического метода к системам, находящимся в равновесии, и были разработаны основные принципы статистической физики — науки, изучающей методом теории вероятностей системы, построенные из огромного числа частиц. Методы статистической физики позволили найти обоснование термодинамическим величинам и создали основу для современных методов их расчета. Наука, предметом которой стало приложение статистической физики к термодинамике, получила название статистической термодинамики.

§ 18.1. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Пусть система состоит из N одинаковых частиц, каждая из которых обладает тремя степенями свободы — тремя координатами x_i, y_i, z_i . Для описания движения каждой частицы нужно знать кроме координат x_i, y_i, z_i три проекции импульса p_x, p_y, p_z , то есть система, состоящая из одной движущейся точки, обладает $l = 2 \cdot 3$ степенями свободы.

Координаты и импульсы связаны между собой дифференциальными уравнениям, число которых соответствует числу степеней свободы. Следовательно, чтобы описать движение точки, необходимо решить систему из шести уравнений.

Принято микросостояние системы изображать точкой в многомерном пространстве, которое получают, построив количество осей, соответствующее числу степеней свободы. Это пространство называется

если система строго изолирована, она может находиться только в одном из своих разрешенных для нее состояний, каждое из которых описывается собственной волновой функцией ψ с определенной энергией E_n . Причем одной и той же энергии могут соответствовать несколько волновых функций. Число волновых функций, соответствующих одной и той же энергии E_n , называют числом вырождения энергетического уровня E_n . Для систем с большим числом частиц число вырождения, число состояний с одинаковой энергией будет представлять собой термодинамическую вероятность реализации данного состояния ΔG_n — статистический вес уровня.

2. При вычислении числа разрешенных для системы микросостояний необходимо учитывать неразличимость частиц. Число состояний будет различным для систем с волновыми функциями разной симметрии. В связи с этим были разработаны три вида статистики. Статистика Ферми–Дирака (антисимметричная статистика); статистика Бозе–Эйнштейна (симметричная статистика), полная квантовая статистика (квантовая статистика Больцмана). Полная квантовая статистика, разработанная для локализованных систем, оказалась применимой и к разреженным газам при не очень низких температурах.

§ 18.3. МИКРОКАНОНИЧЕСКОЕ И КАНОНИЧЕСКОЕ СРЕДНЕЕ

При заданном макроскопическом состоянии нельзя однозначно указать, в каком именно микроскопическом состоянии находится система, поэтому используют вероятностное описание. При этом полагают, что наблюдаемые в опыте величины являются средними. В зависимости от внешних условий, в которых находится изучаемая система, вычисляют два вида средних: микроканоническое среднее и каноническое среднее. Первое вычисляют при условии, что энергия системы постоянна (изолированная система). При этом все состояния являются равноправными и равновероятными. Второе определяют при условии, что температура системы постоянна (система в термостате). При этом предполагается, что система находится в состоянии термодинамического равновесия. Для системы в термостате состояния не равновероятны; вероятность оказывается зависимой от энергии.

фазовым пространством. Для движущейся точки фазовое пространство будет $l = (2 \cdot 3)$ -мерным. Для описания системы из N одинаковых частиц нужно задать $3N$ координат и $3N$ импульсов и фазовое пространство будет $l = (2 \cdot 3) \cdot N$ -мерным. Соответствующее количество дифференциальных уравнений будет иметь и система, решение которой необходимо найти для микроскопического определения состояния системы. В общем случае, если каждая частица имеет r степеней свободы, нужно задать $l = r \cdot N$ обобщенных координат q_i и $l = r \cdot N$ обобщенных импульсов p_i . Легко посчитать, сколько потребуется данных для описания 1 моля вещества, размерность его фазового пространства и число уравнений в системе. Очевидно, что даже при наличии современной вычислительной техники задача становится неразрешимой. В связи с этим было предложено перейти от однозначного описания состояния системы к вероятностному. Раздел физики, занимающийся вероятностным описанием систем, состоящих из огромного числа частиц, получил название статистической физики, а раздел, использующий статистическую физику для обоснования законов термодинамики, — *статистической термодинамики*.

§ 18.2. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ

Вероятность любого макросостояния определяется числом способов его реализации — числом микросостояний $\Delta\Gamma$. Другое название $\Delta\Gamma$ — термодинамическая вероятность. Она в математическом смысле слова не является вероятностью, хотя бы потому, что математическая вероятность всегда меньше единицы, а $\Delta\Gamma$ — очень большое число, но она позволяет найти вероятность соответствующего макросостояния.

При определении $\Delta\Gamma$ необходимо принимать во внимание, что движение микрочастиц подчиняется законам квантовой механики, поэтому следует учитывать два существенных обстоятельства.

1. Для квантово-механических систем действует принцип неопределенности, согласно которому в микромире нельзя однозначно задать координаты и импульсы системы, то есть нельзя задать точку в фазовом пространстве. Поэтому в квантовой механике пользуются волновой функцией ψ , которую можно однозначно противопоставить любой квантово-механической системе. Состояния квантово-механической системы квантованы, то есть,

Вид функциональной зависимости между энтропией S и числом микросостояний $\Delta\Gamma_n$ получил Больцман:

$$S = k \cdot \ln \Delta\Gamma_n, \quad (18.1)$$

где k — постоянная Больцмана.

§ 18.5. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

В статистической термодинамике используют как микроканоническое распределение (система с заданной энергией), так и каноническое (система с постоянной температурой). Средние значения для канонического распределения вычисляются значительно проще, и поэтому ими пользуются чаще. Каноническое распределение Гиббса используют в двух формах. Первая форма представляет собой зависимость *вероятности* реализации одного конкретного i -го *квантового состояния* (микросостояния) p_i от его энергии E_i :

$$p_i = C \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (18.2)$$

где A — свободная энергия;

$$C = e^{\frac{A}{kT}}. \quad (18.3)$$

Вторая форма определяет вероятность реализации какого-либо состояния p_n с энергией E_n . Она будет много больше вероятности реализации конкретного состояния, а именно больше в $\Delta\Gamma_n$ раз, то есть

$$p_n = p_i \cdot \Delta\Gamma_n. \quad (18.4)$$

Принимая во внимание (18.2), можно написать:

$$p_n = p_i \cdot \Delta\Gamma_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (18.5)$$

Вид функций (18.2) и (18.5) резко отличен. Если вероятность реализации конкретного состояния имеет вид убывающей функции (рис. 18.1), то (18.5) имеет резкий максимум (рис. 18.2). Множитель $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ падает с ростом энергии, но множитель $\Delta\Gamma_n$ быстро растет (чем больше энергия, тем больше различных возможностей для распределения частиц по различным квантовым состояниям). Такая борьба «противоположностей» приводит к образованию максимума. Максимум

§ 18.4. СВЯЗЬ ЭНТРОПИИ И СТАТИСТИЧЕСКОГО ВЕСА

Если система не находится в состоянии равновесия, она стремится в него перейти. В процессе такого перехода согласно закону возрастания энтропии ее энтропия S будет возрастать до тех пор, пока не будет достигнуто максимальное значение. Больцман и Планк предположили, что возрастание будет носить монотонный характер, для объяснения чего они выдвинули гипотезу. Согласно гипотезе каждое макроскопическое состояние с заданной энергией имеет определенный статистический вес $\Delta\Gamma_n$, иначе термодинамическую вероятность, под которой понимают число микросостояний, совместимых с рассматриваемым макросостоянием. Число микросостояний $\Delta\Gamma_n$ у каждого макросостояния разное, значит, разные термодинамические вероятности их реализации, и поэтому процесс достижения равновесия системы можно интерпретировать как переход от менее вероятных состояний к более вероятным.

Сказанное продемонстрируем на простом примере. Пусть имеется сосуд из двух частей, и в сосуде 8 молекул газа, и все они находятся в одной части сосуда. Такое состояние, очевидно, будет неравновесным, и, как показывает опыт, газ перейдет в состояние, когда в каждой части сосуда будет по 4 молекулы. Убедимся, что такое состояние является наиболее вероятным. Для этого составим таблицу (табл. 18.1), в которой укажем все возможные состояния сосуда и число возможных способов реализации каждого состояния.

Из приведенных данных видно, что равномерное распределение, когда в каждой части сосуда по 4 молекулы, осуществляется наибольшим числом способов, а поэтому оно будет наиболее вероятным.

Таблица. 18.1. Число способов реализации состояния в зависимости от распределения частиц

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-----------------------------------|---|---|----|----|----|----|----|---|---|
| Число молекул в 1-й части сосуда | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| Число молекул во 2-й части сосуда | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Число способов реализации | 1 | 8 | 28 | 56 | 70 | 56 | 28 | 8 | 1 |

энергию A , а следовательно, и остальные термодинамические функции (см. гл. 3). Чтобы найти A , достаточно подставить (18.7) в (18.3):

$$\frac{1}{Z} = e^{\frac{A}{kT}}. \quad (18.8)$$

Откуда после логарифмирования получим

$$A = -kT \ln Z \quad (18.9)$$

или для 1 моля вещества:

$$A = -RT \ln Z. \quad (18.10)$$

Аналитические выражения для остальных термодинамических величин можно получить, используя их определения:

$$U = A + T \cdot S = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V; \quad (18.11)$$

$$G = A + T \cdot S = -RT \ln Z + RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T; \quad (18.12)$$

$$S = \partial \ln Z + \frac{U}{T}. \quad (18.13)$$

Вычисление суммы по состояниям системы в общем случае оказывается весьма сложным делом, но именно оно является основой современных методов определения термодинамических величин. Один из путей расчета Z заключается в использовании энергетической диаграммы молекулы. Чтобы облегчить вычисления, энергию молекулы представляют в виде суммы:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{внутр}}, \quad (18.14)$$

где ϵ_0 — нулевая энергия (энергия молекулы на самом низком разрешенном энергетическом уровне); $\epsilon_{\text{пост}}$ — поступательная энергия движения центра масс молекулы;

$$\epsilon_{\text{внутр}} = \epsilon_{\text{вращ}} + \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{эл}},$$

где $\epsilon_{\text{вращ}}$ — вращательная энергия молекулы; $\epsilon_{\text{кол}}$ — энергия колебаний атомов в молекуле; $\epsilon_{\text{эл}}$ — электронная составляющая энергии молекулы, определяется положением электронов на орбиталях молекулы.

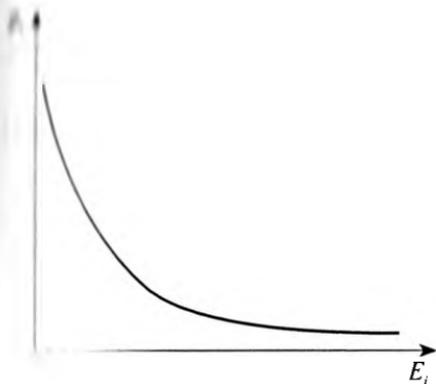


Рис. 18.1. Зависимость вероятности реализации одного конкретного i -го квантового состояния (микросостояния) p_i от его энергии E_i

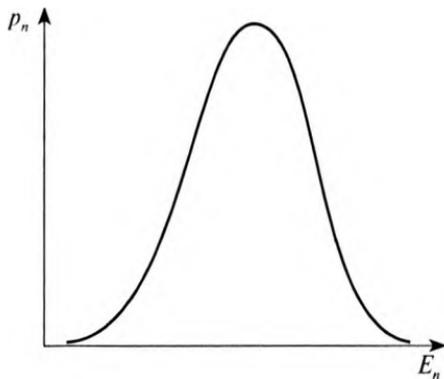


Рис. 18.2. Вероятность реализации какого-либо состояния p_n с энергией E_n

становляется очень резким, что объясняется тем, что подавляющее число систем при одинаковой температуре обладает одинаковой энергией.

§ 18.6. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Постоянную C легко найти, суммируя вероятности p_i по всем возможным состояниям. Действительно:

$$1 = C \cdot \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (18.6)$$

Откуда

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (18.7)$$

Величина $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ называется фактором Больцмана, а сумма бoльцмановских факторов

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

называется суммой по состояниям системы. Она играет очень большую роль в статистической термодинамике. Зная ее, легко найти свободную

Для вращательной суммы по состояниям двухатомной молекулы из разнородных молекул справедливо:

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi kT}{2h}. \quad (18.20)$$

Для расчета константы равновесия химической реакции используют уравнение химического сродства, согласно которому для термодинамической константы равновесия K при давлении $p = 1$ атм справедливо:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (18.21)$$

где ΔG^0 — стандартное изменение энергии Гиббса для данной реакции, равное сумме стандартных энергий Гиббса поступательного (вместе с электронной), вращательного и колебательного движения всех участников реакции, которые вычисляют по соответствующим уравнениям. Например, G^0 для каждого из участников реакции — по уравнению (18.12), а соответствующие статистические суммы — по уравнениям (18.16)–(18.20).

Точность расчетов термодинамических величин с помощью статистической термодинамики выше, чем при обычных вычислениях методами классической термодинамики. Это объясняется тем, что полосы поглощения в спектроскопии определяют с высокой точностью.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В чем заключается отличие макроскопического описания системы от микроскопического?
2. Какие виды квантовой статистики вам известны?
3. Для каких систем была создана статистика Больцмана?
4. Что такое статистический вес?
5. Как связаны между собой энтропия и термодинамическая вероятность?
6. Напишите две формы канонического распределения Гиббса.
7. В чем заключается статистическое определение свободной энергии?
8. На чем основаны современные методы расчета термодинамических величин и химического равновесия?
9. Сколькими различными способами можно разместить два различных шарика в двух коробках?

Ответ: 4.

Тогда Z принимает вид произведения статистических сумм, каждая из которых связана с определенным видом движения:

$$Z = \left(e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \right) \cdot Z_{\text{пост}} Z_{\text{вращ}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{эл}}. \quad (18.15)$$

Статистическая сумма $Z_{\text{пост}}$, как показывают теоретические расчеты, может быть найдена на основе измеряемых в опыте величин. Например, для идеального газа в СИ:

$$\ln Z_{\text{пост}} = 1,5 \ln M + 2,5 \ln T + \ln R - \ln p + \ln(17,3), \quad (18.16)$$

где M , p , T — молярная масса газа, его давление и температура соответственно.

Статистическая сумма $Z_{\text{эл}}$ должна была бы быть вычислена путем выписывания отдельных членов. Однако обычно ограничиваются только первым членом, соответствующим основному состоянию, потому что уже первый возбужденный уровень расположен очень высоко над основным состоянием ϵ_0 . Для двухатомных молекул за точку отсчета удобно выбрать энергию разделенных атомов в их основных состояниях. Таким образом, $\epsilon_0 = D_0$, то есть равна энергии диссоциации, легко определяемой экспериментально. В результате уравнение для статистической суммы $Z_{\text{эл}}$ принимает вид:

$$Z_{\text{эл}} = e^{-\frac{D_0}{kT}}. \quad (18.17)$$

Обычно электронную составляющую $Z_{\text{эл}}$ объединяют с поступательной $Z_{\text{пост}}$, и полученный результат называют электронно-поступательной суммой по состояниям. Тогда для идеального газа справедливо уравнение:

$$U_{\text{пост}} - U_0^{\text{эл}} = \frac{3}{2} RT, \quad (18.18)$$

где $U_0^{\text{эл}} = \epsilon_0 \cdot N_A$; N_A — число Авогадро.

Статистические суммы $Z_{\text{кол}}$ и $Z_{\text{вращ}}$ вычисляют, используя результаты ИК-спектроскопии (см. гл. 17). Например, для колебательного движения справедливо уравнение:

$$\ln Z_{\text{кол}} = -\frac{U_0^{\text{кол}}}{RT} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_0}{kT}} \right), \quad (18.19)$$

где $U_0^{\text{кол}} = \frac{\epsilon_0^{\text{кол}} N_A}{2}$; $\epsilon_0^{\text{кол}} = h\nu_0$; ν_0 — частота основной гармоники колебательного ИК-спектра.



Раздел 5

**ХИМИЧЕСКАЯ
КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ**

Кинетика химических реакций — учение о химических процессах, о законах их протекания во времени, скоростях и механизмах. Химическая кинетика составляет основу для создания новых и совершенствования известных процессов химической технологии. Методы химической кинетики широко используют в биологии, физике и других областях естествознания.

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 других на скорость реакции. На основе исследований строят гипотетическую схему, позволяющую объяснить всю совокупность известных экспериментальных фактов и целенаправленно влиять на ту или иную химическую реакцию, осуществлять производительный синтез химических веществ.

Большое значение имеет кинетика и для фармации. Действие различных лекарственных веществ обусловлено 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 два раздела: формальную кинетику — учение о математическом описании реакций и молекулярную кинетику — учение о механизмах протекания химических реакций.

Глава 19

КИНЕТИКА И УРАВНЕНИЯ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

§ 19.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И УРАВНЕНИЯ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

В основе формальной химической кинетики лежат следующие принципы и законы.

1. Принцип независимости протекания химических реакций, согласно которому, если в системе происходит несколько элементарных химических реакций, то каждая из них протекает по тем же законам, с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций при тех же концентрациях и той же температуре.
2. Условие материального баланса, который можно представить уравнением:

$$\left[\begin{array}{l} \text{реагенты,} \\ \text{приходящие} \\ \text{в систему} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{реагенты,} \\ \text{расходуемые} \\ \text{в системе} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{изменение} \\ \text{содержания} \\ \text{реагентов} \\ \text{в системе} \end{array} \right] \quad (19.1)$$

3. Метод стационарных концентраций (другое название — метод Боденштейна), существенно упрощающий определение скорости протекания сложной химической реакции. Метод основан на том, что разность скоростей образования и расходования промежуточных веществ мала по сравнению с самими скоростями и может быть принята равной нулю, благодаря чему концентрации промежуточных веществ выражаются через концентрации аналитически определяемых веществ, а система дифференциальных уравнений сводится к одному уравнению. Метод М. Боденштейна

применим, если времена жизни промежуточных веществ малы по сравнению со временем, за которое состав реагирующей системы существенно изменяется.

4. Кинетическое уравнение.
5. Уравнение Аррениуса.
6. Принцип детального равновесия.

§ 19.2. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Химическая реакция, протекающая в одну стадию, называется *элементарной*. Символически она может быть записана как (см. § 5.1):

$$\sum \nu_i \cdot A_i = 0, \quad (19.2)$$

где A_i — химические символы реагирующих веществ; ν_i — стехиометрические коэффициенты. Им присваивают отрицательный знак для исходных веществ и положительный — для продуктов реакции.

Чтобы иметь возможность количественно оценивать глубину протекания реакции, вводят величину — *степень превращения* ζ . Степень превращения (или глубиной протекания реакции) ζ называется величина, определяемая уравнением:

$$n_i = n_0 + \nu_i \zeta, \quad (19.3)$$

где n_0 , n_i — количество вещества в исходный и i -й момент времени соответственно.

Тогда элементарное количество прореагировавшего вещества можно выразить как

$$dn_i = \nu_i d\zeta, \quad (19.4)$$

а скорость химической реакции v — как скорость изменения величины ζ :

$$v = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (19.5)$$

Определенная таким образом скорость реакции не зависит от выбора реагента и будет одинаковой для всех участников реакции.

На практике скорость реакции часто выражают через скорость изменения концентрации одного из исходных веществ или продуктов реакции:

$$v_i = -\frac{dc_i}{dt}. \quad (19.6)$$

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 (19.10) следует, что, например, для реакции первого порядка k выражается в с^{-1} , а для реакции второго порядка — в $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

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 (19.9); 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, то есть 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.

§ 19.4. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Изучение кинетики реакции в статических условиях позволяет установить временные зависимости концентраций веществ, участвующих в реакции; 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

Скорость реакции определяется количеством вещества, прореагировавшего в единицу времени в единице объема.

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 помнить, по изменению концентрации, какого вещества определяется скорость. Если используется концентрация одного из исходных веществ, перед производной ставят знак минус [как в (19.6)], так как его концентрация с течением времени убывает. Если скорость выражают через концентрацию одного из продуктов реакции, минус не ставят, 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:



$$-\frac{d[A_1]}{dt} = \frac{1}{2} \left\{ -\frac{d[A_2]}{dt} \right\} = \frac{d[A_3]}{dt}. \quad (19.8)$$

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, наличия катализатора, концентрации и т. д.

§ 19.3. 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

$$v = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \dots \quad (19.9)$$

Если $n_1 = 1$, реакция называется реакцией первого порядка по реагенту A_1 , если $n_1 = 2$, реакция называется реакцией второго порядка по реагенту A_1 . Суммарный порядок реакции равен сумме показателей степени при концентрациях:

$$n_2 = \sum_i n_i. \quad (19.10)$$

интенсивности света или количеством катализатора. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка в соответствии с (19.9) имеет вид:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0. \quad (19.11)$$

После интегрирования приводит к уравнению:

$$c = -k_0 t + \text{const}. \quad (19.12)$$

Постоянную интегрирования найдем из начальных условий. При $t = 0$ концентрация вещества равна исходной $c = c_0$. Тогда $\text{const} = c_0$ и равенство (19.12) приобретает вид:

$$c = c_0 - k_0 t. \quad (19.13)$$

Оно выражает линейную зависимость концентрации от времени (рис. 19.1) и позволяет найти константу скорости как тангенс угла наклона этой зависимости $k_0 = -\text{tg}\alpha$.

Из (19.13) следует уравнение:

$$k_0 = \frac{1}{t}(c_0 - c) \quad (19.14)$$

и размерность константы скорости моль/л·с.

Из (19.14) можно вычислить *период полупревращения* реакции $t_{1/2}$. Периодом полупревращения называют время, за которое концентрация исходных веществ уменьшается вдвое. С учетом определения из (19.14) получим:

$$c_0/2 = c_0 - k_0 t_{1/2}; \quad (19.15)$$

$$t_{1/2} = c_0/(2k_0). \quad (19.16)$$

Период полупревращения реакций нулевого порядка прямо пропорционален исходной концентрации вещества.

Реакции первого порядка

Кинетическое уравнение для реакции первого порядка можно проинтегрировать после разделения переменных

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 c. \quad (19.17)$$

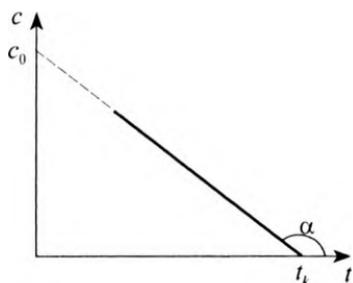


Рис. 19.1. Зависимость концентрации от времени протекания реакций нулевого порядка

После интегрирования получим:

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt; \quad (19.18)$$

$$-\ln c = k_1 t + \text{const}. \quad (19.19)$$

Постоянную интегрирования найдем, воспользовавшись начальными условиями. При $t = 0$ концентрация вещества равна исходной $c = c_0$, а $\text{const} = -\ln c_0$. Тогда

$$\ln c = -k_1 t + \ln c_0 \quad (19.20)$$

и

$$c = c_0 e^{-k_1 t}; \quad (19.21)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}. \quad (19.22)$$

Если построить график зависимости $\ln c$ от t , то согласно (19.20) получится прямая линия, тангенс угла наклона которой равен константе скорости: $\text{tg} \alpha = -k_1$ (рис. 19.2).

Период полупревращения для реакции первого порядка легко найти из (19.20), подставив вместо c концентрацию $c_0/2$:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2. \quad (19.23)$$

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 двуокиси азота и двуоксида азота:



Реакции второго порядка

Кинетическое уравнение реакции второго порядка имеет вид:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{11} c_1 c_2, \quad (19.24)$$

где c_1 , c_2 — концентрации реагирующих веществ.

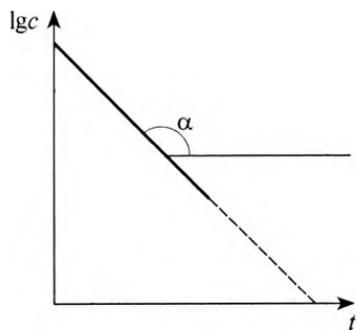


Рис. 19.2. Зависимость логарифма концентрации от времени протекания реакций первого порядка

характеризуемый 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 даст 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 [(19.22), (19.29)]. 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, при котором указанная зависимость прямолинейна, то есть 1-го порядка, если прямая получилась в координатах $\ln c$ – время, и 2-го порядка, если прямая получилась в координатах $1/c$ – время.

Определение порядка по периоду полупревращения. Как известно (см. § 19.2), 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 пропорционален 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. Нужно 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.

Если концентрации реагирующих веществ равны $c_1 = c_2 = c$, то

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_{II}c^2; \quad (19.25)$$

подставим уравнение с разделяющимися переменными:

$$-\frac{dc}{c^2} = k_{II}dt, \quad (19.26)$$

после интегрирования следует:

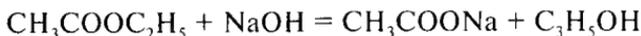
$$\frac{1}{c} = k_{II}t + \text{const}. \quad (19.27)$$

Постоянную интегрирования найдем, воспользовавшись начальными условиями. При $t = 0$ концентрация вещества равна исходной $c = c_0$, а $\text{const} = 1/c_0$. Тогда

$$\frac{1}{c} = k_{II}t + \frac{1}{c_0}, \quad (19.28)$$

$$k_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c}{c_0 c}. \quad (19.29)$$

Примером реакции второго порядка может служить омыление эфира в щелочном растворе:



В соответствии с (19.28) временная зависимость концентрации опишется в координатах $1/c - t$ (рис. 19.3). Тангенс угла наклона такого графика равен константе скорости. Период полупревращения легко вычислить из (19.29):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{II}c_0}. \quad (19.30)$$

Период полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации реагирующих веществ.

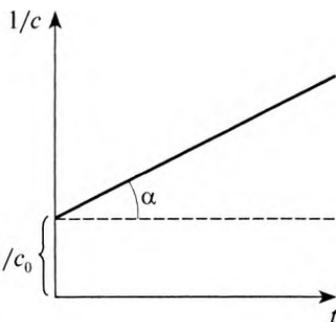


Рис. 19.3. Временная зависимость концентрации для реакции второго порядка

§ 19.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Определение порядка реакции способствует выявлению ее механизма. Различают частный и общий порядок реакции. Порядок по реагенту,

Результаты, полученные в том и другом варианте, используют для построения логарифмической зависимости скорости реакции от концентрации реагентов (рис. 19.4, 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 из-за влияния на скорость реакции промежуточных продуктов.

§ 19.6. 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 элементарных реакций и более, 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 принимает 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 $A + A \rightarrow (B + C) + A$,

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 того порядка может быть представлена уравнением:

$$v = k \cdot c^n, \quad (19.31)$$

которое после логарифмирования принимает вид:

$$\lg v = \lg k + n \lg c, \quad (19.32)$$

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 для исследуемой реакции проводят несколько опытов, отличающихся друг от друга концентрацией вещества. В каждом опыте снимаются зависимость концентрации от времени (кинетическая кривая) и для каждой кривой вычисляется тангенс угла наклона касательной к оси абсцисс в начальный момент времени, который принимают равным скорости реакции $v = dc/dt = \operatorname{tg} \alpha$ (рис. 19.4, а).

Во втором варианте снимается только одна кинетическая кривая, но к ней проводится несколько касательных, соответствующих разным моментам времени. Тангенсы углов наклона касательных принимают равными скоростям реакции в выбранные моменты времени $v = dc/dt = \operatorname{tg} \alpha$ (рис. 19.4, б).

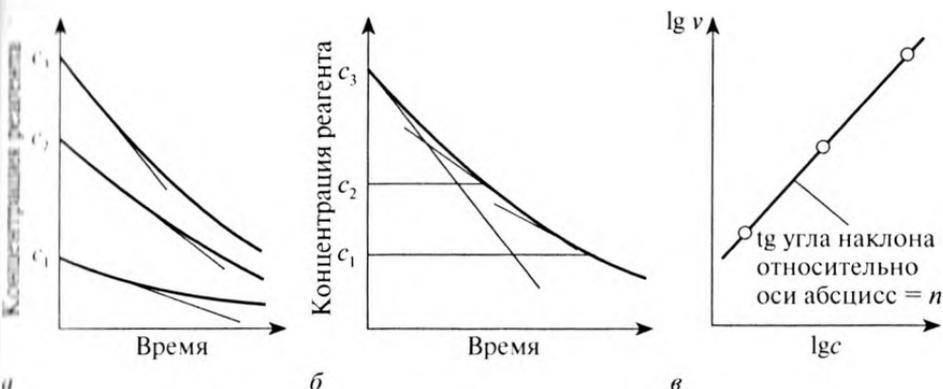


Рис. 19.4. Определение порядка реакции: а — временная зависимость концентрации при различных исходных концентрациях; б — касательные к временной зависимости концентрации в разные моменты времени; в — логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации

Интегрирование (19.36) дает:

$$\ln \frac{[A]_0 - [A]_{\text{равн}}}{[A] - [A]_{\text{равн}}} = (k_A + k_B)t. \quad (19.37)$$

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 наклону 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 (19.34) 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 (19.37) кинетические уравнения имеют вид:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A]; \quad (19.39)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_A[A] - k_B[B]; \quad (19.40)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_B[B]. \quad (19.41)$$

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 $k_A = 0,1 \text{ ч}^{-1}$ и $k_B = 0,05 \text{ ч}^{-1}$ (рис. 19.5).

простой 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 своим 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:

$$\frac{d[A]}{dt} = v_A - v_B = -k_A[A] + k_B[B]. \quad (19.33)$$

Константа равновесия реакции описывается уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[B]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}} = \frac{[A]_0 - [A]_{\text{равн}}}{[B]_{\text{равн}}} = \frac{k_B}{k_A}, \quad (19.34)$$

откуда

$$[A]_{\text{равн}} = \frac{k_B}{k_A + k_B} [A]_0. \quad (19.35)$$

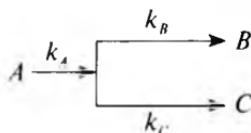
С учетом полученного результата преобразуем кинетическое уравнение (19.33):

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_A[A] + k_B \{ [A]_0 - [A] \} = k_B[A]_0 - (k_A + k_B)[A] = \\ &= -(k_A + k_B) \left\{ [A] - \frac{k_B}{k_A + k_B} [A]_0 \right\} = -(k_A + k_B) \{ [A] - [A]_{\text{равн}} \}. \end{aligned} \quad (19.36)$$

Скорость образования C в любой момент времени пропорциональна концентрации $[B]$ [см. (19.40)], 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 S -образными. На этой кривой существует «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.

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 ей соответствует кинетическое уравнение:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A]. \quad (19.42)$$

Оно тождественно кинетическому уравнению реакции первого порядка (см. § 19.2) 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

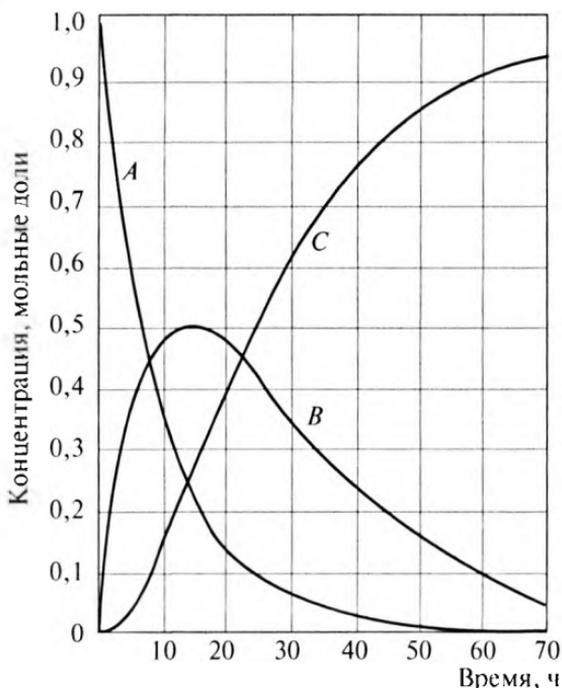


рис. 19.5. Кинетические кривые для последовательности необратимых реакций первого порядка

Концентрация вещества A экспоненциально падает со временем. Решение такого кинетического уравнения уже рассмотрено в § 19.2.

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_1/k_2 , тем больше максимум на кинетической кривой $[B]$ и тем он ближе к моменту начала реакции.

Так, при крекинге этана происходит распад его молекулы на метильные радикалы $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^*$, 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, то есть число прореагировавших молекул, приходящих 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. 19.6 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, то есть скоростью зарождения цепи. Для неразветвленных цепей, в которых каждая активная частица дает начало одной цепи, остаются справедливыми обычные уравнения химической кинетики.

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.

перехода железа он окисляется вместе с ним. В этой реакции H_2O_2 — индуктор, 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 индуктор распределяется между индуктором и акцептором, позволяет выяснить характер сопряженных реакций.

И. 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.

§ 19.7. 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 применяют к стабильным частицам типа Fe^{13} 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.

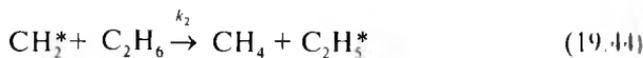
Зарождение цепи начинается с элементарного химического акта, в результате которого образуется активная частица. Этот процесс требует затрат энергии и может идти при нагреве вещества, при облучении его светом и т.д.

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



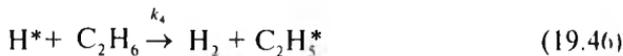
Далее пойдет реакция отрыва атомов водорода от этана метильными радикалами:



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 (19.43) называют *иницирующей реакцией*, реакции (19.44)–(19.46) — *реакциями продолжения цепи*, реакцию (19.47) — *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

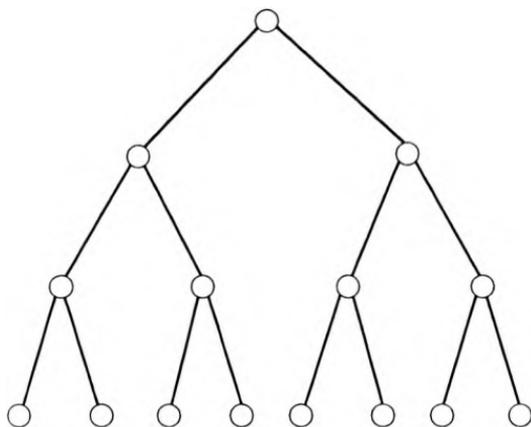


Рис. 19.6. Схема разветвленной реакции для случая образования двух частей из одной

Используя теорию вероятности, обозначим: δ — вероятность разрыва цепи; β — вероятность обрыва цепи; Q — вероятность продолжения цепи. Эффективная вероятность обрыва равна $\beta - \delta$, а для 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 применяют 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.

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 (1917), **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**.

$$n_p = n_\Phi = \frac{U}{h\nu}. \quad (19.56)$$

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 (19.56) 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:

$$\gamma = \frac{n_p}{n_\Phi}. \quad (19.57)$$

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

стадии реакции. В стационарной стадии скорость реакции остается постоянной и поэтому реакции (19.43)–(19.47) могут быть описаны равновесными кинетическими уравнениями:

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] - k_2 [\text{CH}_3^*][\text{C}_2\text{H}_6] = 0; \quad (19.48)$$

$$k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^*] - k_4 [\text{H}^*][\text{C}_2\text{H}_6] = 0; \quad (19.49)$$

$$k_2 [\text{CH}_3^*][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^*] - k_4 [\text{H}^*][\text{C}_2\text{H}_6] - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^*]^2 = 0. \quad (19.50)$$

В итоге получены три уравнения с тремя неизвестными $[\text{CH}_3^*]$, $[\text{H}^*]$ и $[\text{C}_2\text{H}_5^*]$, которые можно однозначно решить. Например, из (19.49) находим

$$[\text{CH}_3^*] = \frac{k_1}{k_2} [\text{C}_2\text{H}_6]. \quad (19.51)$$

Подставив (19.49) и (19.50), получаем

$$k_2 [\text{CH}_3^*][\text{C}_2\text{H}_6] = k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^*]^2 = 0. \quad (19.52)$$

Подставив это выражение в (19.51), получаем равенство

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]^2 - k_5 [\text{C}_2\text{H}_5^*]^2 = 0, \quad (19.53)$$

откуда

$$[\text{C}_2\text{H}_5^*] = \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{0.5} [\text{C}_2\text{H}_6]. \quad (19.54)$$

Теперь можно записать уравнение для скорости суммарной реакции:

$$v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_3 [\text{C}_2\text{H}_5^*] = k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{0.5} [\text{C}_2\text{H}_6]. \quad (19.55)$$

Таким образом, выбранная схема реакции действительно приводит к выводу, что реакция подчиняется первому порядку.

§ 19.8. 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

Примером такой реакции может служить фотосинтез углеводов из CO_2 и H_2O , осуществляемый растениями. Как установил К.А. Тимирязев (1877), сенсibilизатором этой реакции является хлорофилл, содержащийся в зеленых частях растений. Хлорофилл, поглощая солнечную энергию, передает ее реагирующим веществам.

§ 19.9. 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 путям и более. Докажем его справедливость «от противного», то есть 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 прямой и обратной реакций для каждого пути в отдельности не равны между собой. Возникнет самопроизвольная реакция к состоянию нового равновесия, то есть 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

$$k_1 [A]_{\text{равн}} = k_2 [B]_{\text{равн}} \quad (19.65)$$

лучает темно-синий свет, кодеин — желтый свет). Количественный анализ использует однозначную связь между интенсивностью поглощения и концентрацией вещества (при малых концентрациях эта связь линейная).

Скорость фотохимической реакции, выраженную числом молекул, разрушившихся в реакцию за единицу времени, можно выразить через интенсивность света. Для этого из (19.57) найдем:

$$v = \frac{dn_p}{dt} = \gamma \frac{dn_\phi}{dt}. \quad (19.58)$$

Теперь воспользуемся законом Бугера—Ламберта—Бера:

$$I_{np} = I_0 e^{-\epsilon_k n_p l}, \quad (19.59)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; I_{np} — интенсивность прошедшего света; ϵ_k — коэффициент поглощения; l — длина пути света. Выразим энергию поглощенного света с использованием (19.59):

$$U = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon_k n_p l}). \quad (19.60)$$

После чего с учетом (19.56) получим:

$$dn_\phi = \frac{I_0 (1 - e^{-\epsilon_k n_p l})}{h\nu}; \quad (19.61)$$

$$v = \gamma \frac{dn_\phi}{dt} = \gamma \frac{I_0 (1 - e^{-\epsilon_k n_p l})}{h\nu}. \quad (19.62)$$

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° 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 сенситизаторами, поглощают световую энергию, а затем передают ее реагентам, которые непосредственно ее используют на химическую реакцию.

$$k_3 [A]_{\text{равн}} [K] = k_4 [B]_{\text{равн}} [K]. \quad (19.66)$$

Откуда

$$K_{\text{равн}} = \frac{[B]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_3}{k_4}. \quad (19.67)$$

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.

§ 19.10. 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, фенастина, бензамона проводят восстановление водородом альдегидов и кетонов в насыщенном растворе аммиака в присутствии катализатора; галогенпроизводные (хлоракон, оксахзил, диазепам 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

$$\frac{dc}{dt} = kS(c_0 - c) \quad (19.68)$$

или

$$v = \frac{dc}{dt} = D \frac{S}{\delta} (c_0 - c) = \beta (c_0 - c). \quad (19.69)$$

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 :

$$m = DS t \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right). \quad (19.70)$$

Коэффициент диффузии D зависит главным образом от природы вещества и температуры.

Второй закон Фика

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (19.71)$$

выражает зависимость концентрации от времени в данной точке. Он получается из первого закона Фика при допущении независимости коэффициента диффузии от концентрации.

Скорость процесса увеличивается, если обе фазы непрерывно обновляются и перемешаются одна относительно другой (например, при ректификации, экстракции и т.д.). В настоящее время в промышленности — химической, фармацевтической и других — получил распространение метод проведения процесса во взвешенном («кипящем») слое. При этом методе взаимодействующий газ подается снизу снизу 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.

§ 19.11. 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 увеличивает константу скорости реакции в 2–4 раза:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = (2-4). \quad (19.77)$$

Это правило не выполняется при высоких температурах, когда константа скорости с температурой почти не изменяются.

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_T , находят количество разложившегося препарата m и пересчитывают на стандартную температуру хранения 298 К. Считая процесс разложения лекарственной формы реакцией первого порядка, в соответствии с (19.17) выражают скорость при выбранной температуре T и $T = 298$ К:

$$v_T = k_T c_0; \quad v_{298} = k_{298} c_0. \quad (19.78)$$

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. Тогда говорят, что процесс лежит в диффузионной области. Поскольку 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. Тогда 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. $v_D = v_p$. Стационарную диффузию описывает первый закон Фика. Принимая, что химическая реакция идет по первому порядку, с учетом (19.17) и (19.70) получим

$$k_1 c = \beta (c_0 - c), \quad (19.72)$$

откуда

$$c = \frac{\beta}{\beta + k_1} c_0. \quad (19.73)$$

Подставив (19.73) в (19.17), получим уравнение для скорости реакции:

$$v_p = k_1 \frac{\beta}{\beta + k_1} c_0. \quad (19.74)$$

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.

$$v_p = \beta c_0. \quad (19.75)$$

Для условия $k_1 \ll \beta$ уравнение (19.71) переходит в

$$v_p = k_1 c_0. \quad (19.76)$$

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.

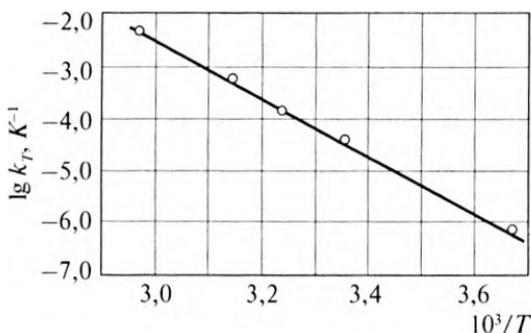


Рис. 19.7. Зависимость $\lg k_T$ от $1/T$ для реакции разложения N_2O_5 .

Уравнение Аррениуса можно записать в логарифмической форме

$$\ln k_T = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A. \quad (19.85)$$

Согласно ей график зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры должен представлять прямую линию. На рис. 19.7 показана такая зависимость для реакции разложения N_2O_5 .

Дифференцируя уравнение (19.82) по температуре, получаем

$$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (19.86)$$

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:

$$K_c = \frac{k}{k'} = K_p (RT)^{-\sum \nu_i}. \quad (19.87)$$

Логарифмируя обе части этого уравнения и дифференцируя их по абсолютной температуре, получаем:

$$\ln k - \ln k' = \ln K_p - (\sum \nu_i)(\ln R + \ln T); \quad (19.88)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{1}{T} \sum \nu_i.$$

Разность в левой части уравнения с учетом (19.86) представляет собой разность энергий активации прямой и обратной реакций, а первое слагаемое справа — уравнение изобары (5.47), то есть

Откуда

$$\frac{v_T}{v_{298}} = \frac{k_T}{k_{298}}. \quad (19.79)$$

Принимая массу разложившегося препарата одинаковой для стандартных и реальных условий хранения, скорости разложения можно выразить равенствами:

$$v_T = \frac{m}{t_T}; \quad (19.80)$$

$$v_{298} = \frac{m}{t_{298}}. \quad (19.81)$$

Откуда

$$\frac{v_T}{v_{298}} = \frac{k_{298}}{k_T} t_T. \quad (19.82)$$

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:

$$t_{298} = 2^n t_T. \quad (19.83)$$

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:

$$k_T = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (19.84)$$

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^{-1} . Смысл энергии активации разъясняется той теорией, в рамках которой трактуется уравнение Аррениуса.

мере не меньше, чем изменение внутренней энергии ΔU для суммарной реакции.

Вывод (19.93) 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.

§ 19.12. 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).

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 (то есть не приводит к химиче-

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = E_a - E'_a; \quad (19.89)$$

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (19.90)$$

В результате из (19.88) следует уравнение

$$E_a - E'_a = \Delta H - RT \sum \nu_i, \quad (19.91)$$

правая часть которого равна изменению внутренней энергии

$$\Delta H - RT \sum \nu_i = \Delta U, \quad (19.92)$$

то есть

$$H = U + pV; \quad (19.93)$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V; \quad (19.94)$$

$$\Delta Vp = \Delta nRT = RT \sum \nu_i. \quad (19.95)$$

Таким образом, разность энергий активации для прямой и обратной реакций равна изменению внутренней энергии для суммарной реакции:

$$E_a - E'_a = \Delta U. \quad (19.96)$$

Для реакции, энергетическая схема которой показана на рис. 19.8, обратная реакция $B \rightarrow A$ является эндотермической (то есть величина ΔU положительна). Из приведенной схемы можно видеть, что энергия активации для эндотермической реакции должна быть по крайней



Рис. 19.8. Схематическое изображение процесса активации для элементарной реакции

температуры, то, проделав то же самое с уравнением (19.95) (логарифмируя и дифференцируя по $1/T$), получим:

$$E_a = E_0 + \frac{RT}{2}. \quad (19.96)$$

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.

§ 19.13. МОЛЕКУЛЯРНАЯ КИНЕТИКА. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Введение в уравнение для константы скорости реакции (19.97) стерического фактора не решило проблемы в теории активных соударений. Причина в отсутствии прямой корреляции между вероятностными факторами и вероятностью того, что реагирующие молекулы столкнутся определенными группами.

В связи с этим большинство расчетов химической кинетики сегодня выполняют на основе теории абсолютных скоростей реакций (или теории активированного комплекса; или теории переходного состояния) — *теории Эйринга*¹.

Исходные положения теории Эйринга состоят в следующем.

1. Полная реакция складывается из повторяющихся элементарных актов. Каждый элементарный акт осуществляется при непрерывном изменении координат реагентов (для бимолекулярной реакции путем непрерывного изменения расстояния между молекулами).

¹ Определение требует пояснения. В нем говорится, что термодинамика изучает системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, но это вовсе не означает, что законы термодинамики не применяют к неравновесным системам; их используют даже для описания кинетики процессов (см., например, теорию активированного комплекса). Однако такое применение всегда специально обосновывается. Например, при изучении неравновесных систем их разбивают на части, а равновесие в части устанавливается гораздо быстрее, чем во всей системе, поэтому всегда можно выбрать часть такого размера, к которой были бы применимы законы термодинамики.

двух молекул) 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 поле 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 делает ее неустойчивой. Но если при столкновении эта энергия переходит во внутреннюю энергию движения отдельных частей молекулы, 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 предположим, 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 превышает 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 бальмановского множителя. Число столкновений пропорционально $T^{3/2}$, 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:

$$k = p \cdot T^{1/2} \cdot z' e^{-\frac{E_0}{RT}}. \quad (19.97)$$

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

энергии, то на одну колебательную степень свободы отводится в два раза большее значение энергии, то есть $k_B T$.

В квантовой теории показано, что энергия молекулярного колебания равна $h\nu$, где h — постоянная Планка; ν — частота колебаний. Следовательно,

$$k_B T = h\nu. \quad (19.101)$$

Частоту колебательного движения ν согласно предположению Эринга принимают 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:

$$v = \kappa \cdot \nu \cdot [M^{**}] = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot [M^{**}]. \quad (19.102)$$

В (19.102) 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 Эринга 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

$$\frac{[M^{**}]}{[A] \cdot [B]} = K^{**}. \quad (19.103)$$

и уравнение изотермы

$$\Delta G^{**} = \Delta G^{**0} + RT \ln K^{**}. \quad (19.104)$$

Подстановка (19.103) в уравнение (19.102) приводит к кинетическому уравнению:

$$v = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot K^{**} [A] \cdot [B], \quad (19.105)$$

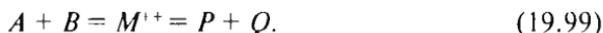
в котором константа скорости соответствует произведению:

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot K^{**}. \quad (19.106)$$

Начальное и конечное состояния реагентов (говорят — их конфигурации) характеризуются относительным минимумом потенциального рельефа (см. рис. 19.7).

- 2) На любом пути реакции между начальным и конечным состояниями существует энергетический барьер, а наиболее предпочтительным путем реакции оказывается тот, для которого этот барьер наименьший.
- 3) На предпочтительном пути реакции между начальным и конечным состояниями существует *критическая конфигурация*, отвечающая максимуму свободной энергии (на рис. 19.8 она обозначена как X^*). Эта конфигурация называется *активированным комплексом* M^\ddagger (активированным состоянием). Если достигнуто активированное состояние, то существует большая вероятность, что реакция пройдет до конца.
- 4) В начальном состоянии реагирующие объекты находятся в равновесии с активированными комплексами, несмотря на то что комплексы M^\ddagger 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 рассматривают как вступление в реакцию.

Исходя из вышеизложенных положений, выведем уравнение Эйринга для бимолекулярной реакции, протекающей через образование активированного комплекса M^\ddagger :



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

$$U = k_B T. \quad (19.100)$$

Здесь $k_B = R/N_a$ — постоянная Больцмана; N_a — число Авогадро.

В классической теории принято, что энергия равномерно распределяется по степеням свободы, то есть с каждой степенью свободы соотносят энергию, равную $(k_B T/2)$. Поскольку колебательное движение связано с изменением как потенциальной, так и кинетической

Константу равновесия K^{++} можно выразить из уравнения изотермы (19.104). В равновесии $\Delta G^{++} = 0$, и, следовательно,

$$K^{++} = e^{-\frac{\Delta G^{++0}}{RT}}. \quad (19.107)$$

Подстановка (19.107) в (19.106) дает:

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot e^{-\frac{\Delta G^{++0}}{RT}}. \quad (19.108)$$

Здесь ΔG^{++0} — изобарный потенциал реакции, представляющий собой минимальную механическую работу, необходимую для обратимого перехода конфигурации молекул реагентов, находящихся в стандартном состоянии, в переходное состояние активированного комплекса, находящегося в стандартном состоянии.

С другой стороны, изобарный потенциал ΔG^{++0} связан с термодинамическими характеристиками предполагаемого равновесия уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G^{++0} = \Delta H^{++0} - T\Delta S^{++0}. \quad (19.109)$$

Тогда уравнение (19.108) можно переписать как

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot e^{\frac{\Delta S^{++0}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{++0}}{RT}}. \quad (19.110)$$

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 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 (19.110), можно показать, что

$$E_a = \Delta H^{++0} + RT. \quad (19.111)$$

Энтропийный множитель $\exp(\Delta S^{++0}/R)$ в теории Эйринга является аналогом стерического фактора p в теории активных столкновений. Значение энтропии активации ΔS^{++0} может быть больше, равно или

меньше нуля. В зависимости от этого реакции делят на три группы. При $\Delta S^{+0} \gg 0$ ($p > 1$) реакции быстрые; при $\Delta S^{+0} = 0$ ($p = 0$) реакции нормальные; при $\Delta S^{+0} \ll 0$ ($p < 1$) реакции медленные.

Наличие энтропийного множителя позволяет объяснить различие в скоростях реакций с близкими энергиями активации. Скорости больше там, где энтропия активации больше. Это же объясняет возможность $p > 1$, что было необъяснимо в ТАС.

§ 19.14. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При переносе теории, составленной для газовой фазы, на растворы необходимо учесть появление нового объекта — молекул растворителя. Возможны 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.

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 объяснить можно. 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, 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.

В растворах реагирующее вещество будет вступать в химическую реакцию не в форме индивидуальных молекул, а в форме сольватов

§ 19.15. 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 (см. § 19.11) дает:



$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \frac{[M^{++}]}{[A][B]}, \quad (19.115)$$

Термодинамическая константа равновесия между исходными веществами и активированным комплексом

$$K^{*++} = \frac{a_{M^{++}}}{a_A a_B} = \left(\frac{[M^{++}]}{[A][B]} \right) \frac{f_{M^{++}}}{f_A f_B}, \quad (19.116)$$

где f_M, f_A, f_B — коэффициенты активности активированного комплекса веществ M, A и B .

Комбинируя уравнения (19.115) и (19.116), получим уравнение Бренстеда—Бьеррума

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^{*++} \frac{f_A f_B}{f_{M^{++}}} = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{M^{++}}} \quad (19.117)$$

для константы скорости реакции, протекающей в любой неидеальной среде. Величина k_0 имеет смысл константы скорости реакции при бесконечном разбавлении, то есть при $f = 1$.

Для использования уравнения (19.117) в конкретном случае необходимо задаться тем или иным аналитическим выражением для коэффициентов активности. Если в качестве стандартного состояния

в форме химических соединений с растворителем. В отличие от твердых и жидких систем потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия превышает кинетическую энергию поступательного движения молекул. Движение молекул в жидкости можно представить как движение в потенциальном ящике с размером 10^{-8} см. Оно носит диффузионный характер; частота столкновений с соседями примерно 10^{11} с^{-1} , что в 100 раз больше, чем в газе. Продолжительность контакта при столкновении также на два порядка больше, чем в газовой фазе. Таким образом, нахождение двух молекул в «потенциальном ящике» значительно повышает вероятность взаимодействия. Однако выход частиц из «потенциального ящика», как и попадание в него одновременно двух частиц, весьма затруднителен. В результате эффект «потенциального ящика» не оказывает существенного влияния на протекание химической реакции и для реакции с растворенными реагентами сохраняются основные положения формальной кинетики (см. § 19.1).

Влияние растворителя на константу скорости проявляется через константу равновесия реакции образования активированного комплекса K_{\ddagger} и коэффициенты активности компонентов f_i :

$$K_{\ddagger} = K^{\ddagger} \cdot \frac{f_{M^{\ddagger}}}{f_A f_B}, \quad (19.112)$$

где f_M, f_A, f_B — коэффициенты активности активированного комплекса и исходных веществ соответственно.

Влияние растворителя на энергию активации реакции E_a описывается уравнение:

$$E_a = E_{a0} + \sum_i \Delta H_{\text{см},i}, \quad (19.113)$$

где $\Delta H_{\text{см},i}$ — энтальпии смешения i -го реагента с раствором концентрации χ_i ; E_{a0} — энергия активации для реакции в газовой фазе.

Исследование кинетики разных реакций показало, что при переходе от одного растворителя к другому могут резко изменяться константы скорости, энергия активации и предэкспоненциальный член. Исходя из опыта, отношение $k_{\text{ж}}/k_{\text{г}}$ для гомолитических реакций лежит в пределах 2—40. Здесь $k_{\text{ж}}$ — константа скорости для реакции в жидкой фазе; $k_{\text{г}}$ — константа скорости для реакции в газовой фазе.

Для мономолекулярных гомологических реакций обычно отношение $k_{\text{ж}}/k_{\text{г}} = 1$.

§ 19.15. 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 (см. § 19.11) дает:

$$A + B = M^{++} = P + Q, \quad (19.114)$$

$$k = \kappa \left(\frac{k_B T}{h} \right) \cdot \frac{[M^{++}]}{[A][B]}. \quad (19.115)$$

Термодинамическая константа равновесия между исходными веществами и активированным комплексом

$$K^{++} = \frac{a_{M^{++}}}{a_A a_B} = \left(\frac{[M^{++}]}{[A][B]} \right) \cdot \frac{f_{M^{++}}}{f_A f_B}, \quad (19.116)$$

где f_M, f_A, f_B — коэффициенты активности активированного комплекса веществ M, A и B .

Комбинируя уравнения (19.115) и (19.116), получим уравнение Бренстеда—Бьеррума

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^{++} \frac{f_A f_B}{f_{M^{++}}} = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{M^{++}}} \quad (19.117)$$

для константы скорости реакции, протекающей в любой неидеальной среде. Величина k_0 имеет смысл константы скорости реакции при бесконечном разбавлении, то есть при $f = 1$.

Для использования уравнения (19.117) в конкретном случае необходимо задаться тем или иным аналитическим выражением для коэффициентов активности. Если в качестве стандартного состояния

При бесконечном разведении, теория электролитов дает следующее приближенное соотношение для коэффициентов активности:

$$f = e^{-Ac^2\sqrt{I}} e^{\beta I}, \quad (19.118)$$

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 уравнение может быть записана в виде:

$$A^{z_A} + B^{z_B} = (M^{(z_A+z_B)})^{++} \rightarrow P + Q, \quad (19.119)$$

и подстановка соответствующих значений коэффициентов активности в уравнение Бренстеда–Бьеррума дает

$$\begin{aligned} k &= k_0 e^{\{-0,51[z_A^2+z_B^2-(z_A+z_B)^2]\sqrt{I}\}} \cdot e^{[(\beta_A+\beta_B-\beta_{M^{++}})I]} = \\ &= k_0 e^{\{1,02z_Az_B\sqrt{I}\}} \cdot e^{[(\beta_A+\beta_B-\beta_{M^{++}})I]} \end{aligned} \quad (19.120)$$

$$\ln k = \ln k_0 + 1,02z_Az_B\sqrt{I} + (\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I. \quad (19.121)$$

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 (19.121) можно пренебречь, то есть

$$\ln k \approx \ln k_0 + 1,02z_Az_B\sqrt{I}. \quad (19.122)$$

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. 19.9 приведены в координатах $\lg(k/k_0) - \sqrt{I}$ опытные данные для шести реакций с разным значением z_Az_B . Как видно из рисунков, совпадение теории и опыта вполне удовлетворительное.

2. Взаимодействие между ионом и нейтральной частицей.

Согласно уравнению (19.118) коэффициент активности для нейтральной молекулы

$$f = e^{\beta I}. \quad (19.123)$$

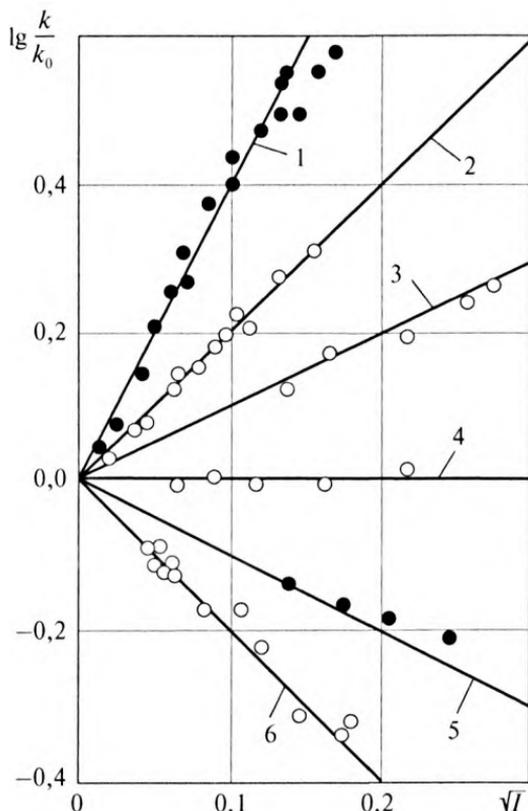


Рис. 19.9. Зависимость константы скорости от ионной силы раствора для реакций между ионами: 1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$; 2 — $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{I}^-$; 3 — $\text{ON}^- = \text{N} - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}^-$; 4 — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$; 5 — $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$; 6 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{3+} + \text{OH}^-$

И для реакции



из уравнения (19.115) получаем:

$$k = k_0 \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{+z_B}})I]} \quad (19.125)$$

Малость суммы $(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{+z_B}})$ позволяет разложить экспоненту в ряд, пренебрегая членами высших степеней для не очень больших значений I :

разбавить. Бесконечное разведение, теория электролитов дает следующее приближенное соотношение для коэффициентов активности:

$$f = e^{-Az^2\sqrt{I}} e^{\beta I}, \quad (19.118)$$

где A — постоянная, равная для водных растворов при 298 К 0,51; z — заряд иона; I — ионная сила раствора; β — некоторая постоянная, пропорционально обратная радиусу иона.

Если z_A и z_B — соответствующие заряды реагирующих частиц, то уравнение может быть записана в виде:

$$A^{z_A} + B^{z_B} = (M^{(z_A+z_B)})^{++} \rightarrow P + Q, \quad (19.119)$$

Подстановка соответствующих значений коэффициентов активности в уравнение Бренстеда—Бьеррума дает

$$\begin{aligned} k &= k_0 e^{\{-0,51[z_A^2+z_B^2-(z_A+z_B)^2]\sqrt{I}\}} \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I]} = \\ &= k_0 e^{\{1,02z_A z_B \sqrt{I}\}} \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I]} \end{aligned} \quad (19.120)$$

или

$$\ln k = \ln k_0 + 1,02z_A z_B \sqrt{I} + (\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I. \quad (19.121)$$

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 (19.121) можно пренебречь, то есть

$$\ln k \approx \ln k_0 + 1,02z_A z_B \sqrt{I}. \quad (19.122)$$

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. 19.9 приведены в координатах $\lg(k/k_0) - \sqrt{I}$ опытные данные для шести реакций с различным значением $z_A z_B$. Как видно из рисунков, совпадение теории и опыта вполне удовлетворительное.

2. *Взаимодействие между ионом и нейтральной частицей.*

Согласно уравнению (19.118) коэффициент активности для нейтральной молекулы

$$f = e^{\beta I}. \quad (19.123)$$

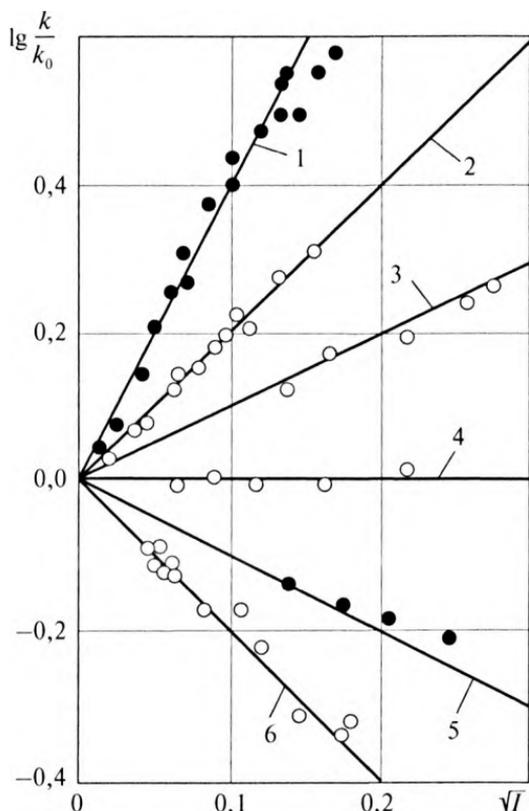
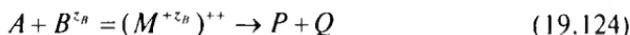


Рис. 19.9. Зависимость константы скорости от ионной силы раствора для реакций между ионами: 1 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Br}]^{2+} + \text{Hg}^{2+}$; 2 — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}^-$; 3 — $\text{ON}^- = \text{N} - \text{COO}^- - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$; 4 — $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^-$; 5 — $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Br}^-$; 6 — $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^{3+} + \text{OH}^-$

И для реакции



из уравнения (19.115) получаем:

$$k = k_0 \cdot e^{[(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})I]} \quad (19.125)$$

Малость суммы $(\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{++}})$ позволяет разложить экспоненту в ряд, пренебрегая членами высших степеней для не очень больших значений I :

$$k \approx k_0 [1 + (\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{+}}) I]. \quad (19.126)$$

Следовательно, в разбираемом случае константа скорости должна быть прямо пропорциональна ионной силе. На рис. 19.10 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 , NaNO_3 , $\text{NaSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (k_0 — константа скорости при отсутствии добавок). Числовая линейная зависимость показывает, что уравнение (19.121) удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами концентраций.

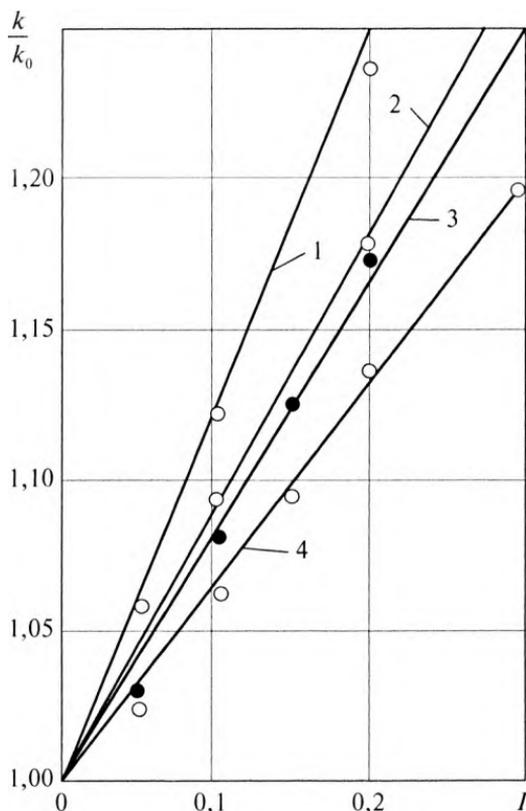


Рис. 19.10. Относительное увеличение константы скорости гидролиза этиленацетата в зависимости от ионной силы раствора. Реакция осуществляется в присутствии: 1 — NaCl ; 2 — KNO_3 ; 3 — NaNO_3 ; 4 — $\text{NaSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$

$$k \approx k_0 [1 + (\beta_A + \beta_B - \beta_{M^{n+}}) I]. \quad (19.126)$$

Следовательно, в разбираемом случае константа скорости должна быть прямо пропорциональна ионной силе. На рис. 19.10 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 , NaNO_3 , $\text{NaSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (k_0 — константа скорости при отсутствии добавок). Прямая линейная зависимость показывает, что уравнение (19.121) удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами измерений.

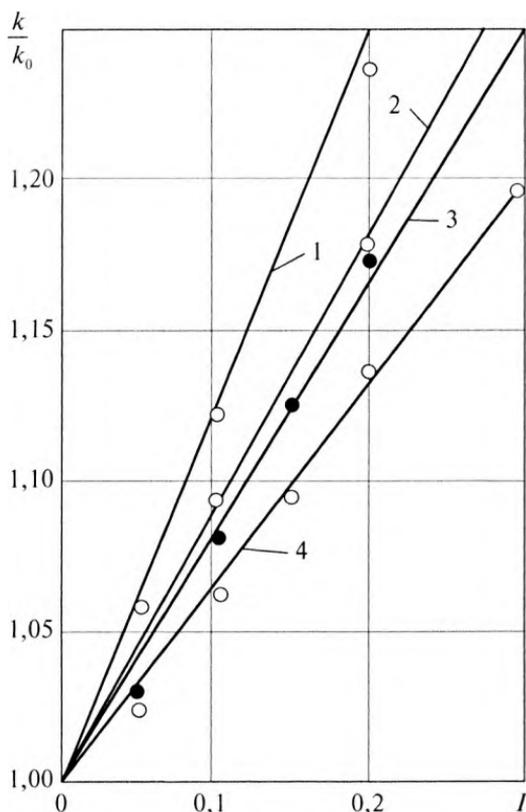


Рис. 19.10. Относительное увеличение константы скорости гидролиза этиленацетата в зависимости от ионной силы раствора. Реакция осуществляется в присутствии: 1 — NaCl ; 2 — KNO_3 ; 3 — NaNO_3 ; 4 — $\text{NaSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$

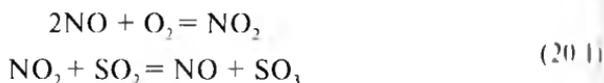
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
9. Требуется рассчитать энергию активации реакции второго порядка, при которой раствор уксусно-этилового эфира концентрацией 0,02 моль/л при $T = 293$ К омыляется раствором NaOH такой же концентрации. При этом известно, что за 12 мин происходит омыление эфира на 10%, а при увеличении температуры на 20°C константа скорости реакции увеличивается до $15,6 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ: 133,94 кДж.

Существует 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 позволяет реакции протекать по другому пути, причем с большей скоростью, чем это происходит в отсутствие катализатора. Очень часто катализатор активирует один из реагентов (субстратов) посредством следующего механизма.

1. Катализатор ускоряет образование активных форм реагента.
2. Катализатор реагирует с одним из субстратов по механизму координационного соединения. Например, NO катализирует реакцию между SO_2 и O_2 по механизму:



3. Катализатор образует с субстратом реакционно-способный комплекс.

Скорость каталитической реакции может возрастать за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов.

Катализ делят на гомогенный и гетерогенный. В свою очередь, гомогенный катализ подразделяют на кислотно-основной, окислительно-восстановительный, координационный, гомогенный газофазовый и ферментативный. Первый вызывают кислоты и основания, окислительно-восстановительный катализ — соединения металлов переменной валентности; координационный катализ — комплексные соединения, а гомогенный газофазовый — химически активные газы NO , Br_2 и т.д. Приведенная классификация нестрога, так как одна и та же реакция, например гидролиз сложного эфира, может в зависимости от катализатора — кислоты, комплекса или фермента — попасть в ту или иную группу.

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. гл. 18).

Катализатором может являться один из продуктов реакции. В этом случае реакцию называют автокаталитической, а само явление — *автокатализом*. Автокатализ наблюдается в окислительно-восстано-

Глава 20

КАТАЛИЗ

§ 20.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИЗА

Селективное ускорение химической реакции веществом — катализатором — называется катализом. Катализатор многократно вступает в промежуточные химические реакции, но регенерирует к моменту образования конечных продуктов.

Определение требует пояснений. Во-первых, не всякое ускорение добавкой вещества есть катализ. Например, ионную реакцию можно ускорить, изменив ионную силу раствора. Однако такое ускорение не является катализом. Химически нейтральные ионы влияют на частоту встреч реагентов в растворе, но не участвуют в реакции, не образуют с реагентами промежуточных соединений. Во-вторых, катализатор следует отличать от инициатора цепной реакции. В-третьих, катализатор не всегда сохраняется к концу эксперимента в неизменном виде и количестве. Он может расходоваться в разнообразных побочных процессах, не связанных с главной каталитической реакцией. Наиболее частой причиной расхода катализатора являются реакции с химически активными примесями.

Некоторые вещества могут повышать или понижать активность катализатора. К ним относятся активаторы и ингибиторы.

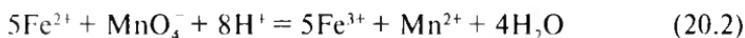
Активатор (промотор или сокатализатор) — вещество, которое само по себе не катализатор, но его добавление увеличивают его каталитическое действие.

Ингибитор (каталитический яд) — вещество, уменьшающее активность катализатора.

Единого механизма действия катализатора не существует, как нет и общего признака, с помощью которого можно предсказать каталитическую активность.

в гомогенных реакциях, протекающих с участием нескольких окислительно-восстановительных форм.

Например, при окислении Fe^{2+} с помощью MnO_4^-



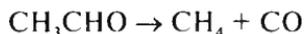
образующиеся ионы Mn^{2+} катализируют ход реакции.

Каталитические реакции чрезвычайно распространены в природе. Наиболее удивительными из них являются реакции с ферментами, катализирующие множество реакций в живых организмах. Катализаторы широко применяют в промышленности. Производство азотной и серной кислот, аммиака, получение синтетического каучука и многих веществ невозможны без каталитических реакций. Катализаторы используют при производстве лекарственных веществ: фенацетил, гваякола, галогенопроизводных ароматических соединений и др. В качестве катализаторов применяют оксид Mn(IV) , Ni , Co , Fe , AlCl_3 , FeCl_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 регенерирует и может вступать во взаимодействие с новыми молекулами реагирующих веществ.
2. Скорость каталитической реакции пропорциональна количеству катализатора.
3. Катализатор оказывает избирательное действие. 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 возрасти за счет снижения энергии активации, увеличения предэкспоненциального множителя или за счет обоих факторов. Например, термическое разложение ацетальдегида 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, так и обратной реакции.
6. При добавлении некоторых веществ, называемых промоторами, активность катализатора растет; добавление ингибиторов уменьшает скорость реакции.

§ 20.2. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

В гомогенном катализе катализатор представляет собой молекулу или ион, находящиеся в гомогенном растворе. В случае гомогенного катализа катализатор и все реагирующие вещества составляют одну общую фазу.

Главное представление теории гомогенного катализа заключается в том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с регенерацией катализатора:



Скорость этой реакции

$$v = k_{11} c_A c_B c_K \quad (20.4)$$

пропорциональна концентрации катализатора, а константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса. Данная реакция может протекать в две стадии:



При этом возможны два случая. В первом случае скорость распада комплекса на катализатор и исходный продукт значительно больше скорости второй стадии, на 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. Поскольку промежуточное соединение АК находится в равновесии

Неизменными веществами, то скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций (20.5) должны быть равны. Составив для них кинетические уравнения, получим:

$$k_1 c'_A (c'_K - c'_{AK}) = k_2 c'_{AK}, \quad (20.7)$$

где $(c'_A - c'_{AK})$ — концентрация катализатора, не вступившего в реакцию, c'_A , c'_{AK} — равновесные концентрации вещества A и промежуточного соединения AK соответственно.

Из (20.7) найдем концентрацию промежуточного соединения:

$$c'_{AK} = \frac{k_1 c'_A c'_K}{k_2 + k_1 c'_A}. \quad (20.8)$$

Суммарная скорость всего процесса (v) определяется скоростью самой медленной стадии, в данном случае второй. Тогда

$$v = k_3 c'_{AK} c_B. \quad (20.9)$$

Подставив в (20.9) концентрацию промежуточного соединения (20.8), получим:

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_K c_B}{k_2 + k_1 c'_A}. \quad (20.10)$$

Уравнение (20.10) указывает на возможность существования двух предельных режимов:

1) $k_1 c_A \ll k_2$, тогда

$$v = \frac{k_1 k_3 c'_A c'_K c_B}{k_2}. \quad (20.11)$$

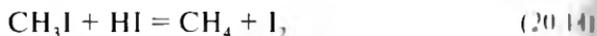
2) $k_1 c_A \gg k_2$, тогда

$$v = k_3 c'_K c_B. \quad (20.12)$$

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 $\text{CH}_3\text{COH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, 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, сульфирования и др.

§ 20.3. КИСЛОТНЫЙ И ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Кислоты и основания во многих реакциях выполняют функции катализатора, то есть, 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 $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, то есть

$$k = k_0 + k_1 [\text{H}^+] + k_2 [\text{OH}^-] + k_3 [\text{HA}] + k_4 [\text{A}^-] \quad (20.15)$$

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 ($k_0 = 0$), (20.15) можно представить в логарифмической форме:

$$\lg k = \lg k_1 - pH \quad (\text{для кислых растворов}); \quad (20.16)$$

$$\lg k = \lg k_2 k_7 + pH \text{ (для щелочных растворов),} \quad (20.17)$$

где $k_1 = c_H^+ c_{OH^-}$ — ионное произведение воды.

Уравнения (20.16), (20.17) свидетельствуют, что при специфическом кислотно-основном катализе логарифм константы скорости линейно зависит от рН среды.

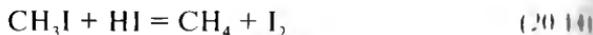
Механизм каталитического действия ионов водорода состоит в том, что образуется промежуточное соединение протона и молекулы исходного вещества. За счет этого процесса разрываются имеющиеся в исходном веществе химические связи, снижается энергия активации, а далее протонированная форма BH^+ распадается на продукт реакции и катализатор.

§ 20.4. 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 также Cu, Fg, Hg, Pt, 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, облегчающим 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 вытеснять другие присутствующие в растворе лиганды. Получаются координационно-насыщенные комплексы, которые не являются активными катализаторами.

Благодаря широким возможностям в регулировании состава комплексных катализаторов стало доступным моделирование ряда реакций с участием ферментов, содержащих ионы элементов VIII группы.



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, сульфидирования и др.

§ 20.3. КИСЛОТНЫЙ И ОСНОВНОЙ КАТАЛИЗ

Кислоты и основания во многих реакциях выполняют функции катализатора, то есть, 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 $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$, то есть

$$k = k_0 + k_1 [\text{H}^+] + k_2 [\text{OH}^-] + k_3 [\text{HA}] + k_4 [\text{A}^-] \quad (20.15)$$

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 ($k_0 = 0$), (20.15) можно представить в логарифмической форме:

$$\lg k = \lg k_1 - p\text{H} \quad (\text{для кислых растворов}); \quad (20.16)$$

§ 20.5. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Ферменты, биологические катализаторы белковой природы, ускоряющие химические реакции, необходимые для жизнедеятельности человека, являются наиболее удивительными катализаторами. Для них характерны высокая субстратная специфичность, селективность по отношению к определенным связям субстрата (так в катализе участвуют реагирующее вещество) и способность к тонкому регулированию активности под действием эффекторов (активаторов и ингибиторов).

Большинство ферментов активны в узком интервале pH (4–9) и температур (273–323) К. Энергии активации ферментативных реакций отличаются невысокими значениями (20–80 кДж/моль).

Высокая организованность процессов ферментативного катализа определяется особенностью взаимодействия в живом организме, связанной с особым сочетанием молекулярного строения ферментов и субстратов. Ферменты представляют собой белки, то есть состоят из аминокислот, образованных пептидными связями. Молекула фермента имеет чередующиеся полярные группы COOH , NH_2 , NH , OH , SH и другие, а также гидрофобные группы. Многие ферменты состоят из белковой макромолекулы (апофермента) и кофактора (простетической группы) небелковой молекулы (иона, комплекса), которые в совокупности с белком образуют активный катализатор. В других случаях в активный центр входят боковые функциональные группы полипептидных цепей. 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. Активный центр фермента представляет собой совокупность функциональных групп пептидных связей и гидрофобных участков в молекуле ферментативного белка, на которых осуществляются химические превращения. Группы, входящие в активный центр, 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

$$\lg k = \lg k_2 k_3 + pH \text{ (для щелочных растворов)}, \quad (20.17)$$

где $k_2 = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}$ — ионное произведение воды.

Уравнения (20.16), (20.17) свидетельствуют, что при специфическом катионно-основном катализе логарифм константы скорости линейно зависит от pH среды.

Механизм каталитического действия ионов водорода состоит в том, что образуется промежуточное соединение протона и молекулы окисляемого вещества. За счет этого процесса разрываются имеющиеся в исходном веществе химические связи, снижается энергия активации, а также протонированная форма ВН^+ распадается на продукт реакции и катализатор.

§ 20.4. 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 также Cu, Fg, Hg, Pt, 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, облегчающим 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 стало доступным моделирование ряда реакций с участием ферментов, содержащих ионы элементов VIII группы.

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| 2.3. Ацильные остатки. | 2.7. Группы, содержащие фтор. |
| 2.4. Гликозильные остатки. | 2.8. Группы, содержащие серу. |
3. Гидролазы катализируют разрыв связей с присоединением воды. Действуют на:
- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 3.1. Сложноэфирные связи. | 3.4. Пептидные связи. |
| 3.2. Гликозильные соединения. | 3.5. Другие С–N-связи. |
| 3.3. Эфирные связи. | 3.6. Кислотно-ангидридные связи. |
4. Лиазы катализируют присоединение к двойным связям:
- | | |
|------------------------|--------------------|
| 4.1. Углерод–углерод. | 4.3. Углерод–азот. |
| 4.2. Углерод–кислород. | |
5. Изомеразы катализируют реакции изомеризации.
- 5.1. Рацемазы.
6. Лигазы катализируют образование связей за счет АТФ:
- | | |
|-----------------|-----------------|
| 6.1. С–О-связи. | 6.3. С–N-связи. |
| 6.2. С–S-связи. | 6.4. С–С-связи. |

Кинетические закономерности ферментативного катализа

Каталитическую активность ферментов характеризуют единицей — катал (символ — кат), 1 катал соответствует увеличению скорости реакции на 1 моль/с. Удельная каталитическая активность фермента выражается в кат/кг или в молях субстрата, превращаемого в секунду 1 кг субстрата. Молярная каталитическая активность выражается в каталах на 1 моль фермента.

Наиболее полной характеристикой кинетических свойств фермента является набор констант скорости и равновесия отдельных стадий. Основные положения ферментативного катализа можно сформулировать следующим образом.

Уникальные свойства ферментов обусловлены двумя особенностями их структуры: многофункциональным характером активного центра и способностью к конформационным переходам. Специфичность ферментов связана с комплементарностью структуры их активного центра со структурой субстратов. Активный центр располагается, как правило, в полости макромолекулы фермента. Согласно теории Кошланда эта комплементарность является индуцированной: субстрат в момент взаимодействия с активным центром вызывает такие изменения геометрии фермента, которые соответствуют оптимальной для данной реакции ориентации каталитических групп. Основные причины увеличения скорости химических реакций сводятся к следующему.

продукт реакции. Каждая из промежуточных стадий характеризуется более низкой энергией активации, что способствует быстрому протеканию реакции. Этим объясняется высокая активность ферментов.

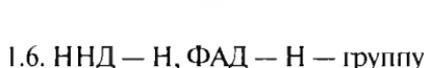
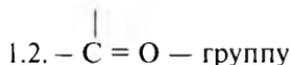
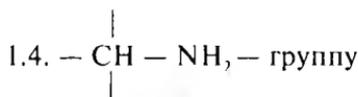
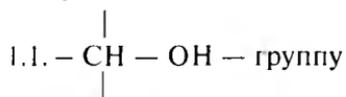
Классификация ферментов

Ферменты делят на классы в зависимости от того, какой тип реакции они катализируют: оксидоредуктазы (катализируют окислительно-восстановительные реакции), трансферазы (катализируют перенос функциональных 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 определенной 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^{2+} , Pb^{2+}) могут блокировать активные группы ферментов.

Согласно международной договоренности все ферменты классифицируют по следующей схеме.

1. Оксидоредуктазы катализируют окислительно-восстановительные реакции, действуя на:



2. Трансферазы катализируют перенос функциональных групп:

2.1. Одноуглеродные остатки.

2.5. Алкильные остатки.

2.2. Альдегидные и кетонные остатки.

2.6. Азотистые остатки.

- 1 Благодаря наличию специальных связывающих контактных функциональных групп и гидрофобных участков фермент резко увеличивает концентрацию субстрата вблизи каталитических групп и осуществляет его прецизионную ориентацию относительно реакционных групп.
- 2 Наличие в активном центре нуклеофильных и электрофильных групп или целого набора окислительно-восстановительных центров увеличивает вероятность синхронных кислотно-основных и окислительно-восстановительных стадий, характеризующихся пониженной энергией активации.
- 3 Многоточное связывание субстратов и возникновение уникальной структуры внутри полости активности способствует стабилизации электронных конфигураций, лежащих вдоль координаты реагентов, и выравниванию уровней протяженных состояний.
- 4 Согласно концепции Ламри изменение конформации белка при образовании и превращении фермент-субстратных комплексов приводит к нарушению одних контактов и образованию других, к конформационному давлению на субстрат и каталитические группы и тем самым понижает энергетические барьеры на пути реакции. При этом выполняется правило комплементарности свободной энергии химической реакции и конформационной энергии макромолекулы, в результате происходит сглаживание энергетического рельефа суммарного процесса.

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.

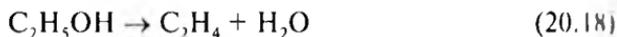
Скорость реакции, катализируемой ферментом, прямо пропорциональна концентрации фермента. При низкой концентрации субстрата реакция имеет первый порядок по субстрату. При больших концентрациях скорость реакции остается постоянной и порядок реакции становится нулевым (фермент полностью насыщается субстратом). 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 применяют препараты пепсин или панкреатин. Успешно используют 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 применяют 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 другие, применяемые в медицине.

§ 20.6. 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 в. 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, разработки способов приготовления катализаторов, открытия и изучения новых каталитических процессов, внедрения 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

таких экспериментов вначале представлялись необъяснимыми и малопонятными.

Основные положения теории активных ансамблей заключаются в следующем. Поверхность оксидов, на которые наносятся металлы, морфологически неоднородна, имеет мозаичную структуру и представляет собой совокупность областей миграции. Размер областей миграции намного больше размеров наносимых атомов металла, и эти области миграции отделены друг от друга потенциальными барьерами. В процессе приготовления катализатора с малым содержанием металла его атомы распределяются по областям миграции случайным образом, поэтому их число даже в одинаковых по размеру областях миграции может оказаться различным. Металл либо может оставаться в атомной форме, либо его атомы, свободно перемещаясь в пределах «своей» области миграции, но не переходя ее границ, могут образовывать устойчивые малые кластеры. В то же время активными центрами данной каталитической системы являются только те кластеры, которые состоят из совершенно определенного, специфичного для данной реакции числа металлических атомов — одного, двух, трех и т.д.

Общей чертой двух рассмотренных выше теорий катализа является локальный подход. Функциональные свойства активного центра (мультиплета или кластера) рассматривают как зависящие только от его состава и строения. А вот свойства твердого тела как целого полностью исключают. Коллективный подход был использован при создании электронной теории катализа, связывающей электронное строение твердого тела с его каталитической активностью. Идея о подобной связи впервые была высказана Л.В. Писаржевским еще в 1920-х гг. Однако дальнейшее развитие она получила лишь в 1940–1950-х гг. в трудах Ф.Ф. Волькенштейна, который сумел показать зависимость адсорбционной способности и каталитической активности полупроводниковых материалов от их электронных свойств.

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, то есть на поверхности твердого тела — катализатора.

Гетерогенный процесс можно разделить на пять стадий: 1) транспорт реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия);

явлениях наблюдаются специфические особенности. Прежде всего, катализ на твердом теле, 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. Образуется тесная связь развития теории катализа с развитием экспериментального и теоретического изучения адсорбционных явлений. Сложность гетерогенных процессов, присущая им специфичность приводит к тому, что теоретические исследования в этой области сейчас еще не завершены. Пока можно говорить о наличии нескольких теоретических концепций, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные факты.

Наиболее широкое признание получила мультиплетная теория А.А. Баландина, сформулировавшего принципы структурного и энергетического соответствия катализаторов и реагирующих веществ. В отличие от других теорий катализа, мультиплетная теория перевела описание каталитических актов на строгий количественный уровень с учетом межатомных расстояний и валентных углов в каталитическом (мультиплетном) комплексе и величин энергий связей между атомами реагирующего вещества и активным центром. На основе мультиплетной теории и полной классификации дублетных и триплетных реакций, известных и еще не открытых, А.А. Баландин сумел предсказать ряд новых реакций (например, дегидрогенизацию первичных аминов и кетимины и др.) и их активные катализаторы.

Другой известной теорией является теория активных ансамблей, предложенная Н.И. Кобозевым в конце 1930-х гг. Если мультиплетная теория связывает каталитическую активность твердых тел с элементами их кристаллической структуры, то в теории активных ансамблей активные центры рассматривают как докристаллические образования. Докристаллические активные центры состоят из нескольких атомов металла — ансамбли, или по современной терминологии — малые кластеры металлов. Экспериментальной основой теории ансамблей послужили многочисленные опытные факты, полученные при исследовании каталитических реакций. Среди таких реакций — разложение пероксида водорода, окисление диоксида серы, гидрирование этилена, синтез аммиака на металлах, нанесенных в очень малых количествах (менее 1 мас. %) на инертные оксиды кремния и алюминия. Результаты

5. В чем заключается понятие «отравление катализатора»?
6. Какие вещества называются ингибиторами?
7. Как принято классифицировать ферменты?
8. Чем объясняется высокая каталитическая активность ферментов?
9. Требуется определить, во сколько раз увеличится скорость химической реакции в присутствии катализатора, если известно, что присутствие катализатора позволяет уменьшить энергию активации химического процесса, реализуемого при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, от 50 до 35 кДж.

Ответ: 10,3.



Раздел 6

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ**

3) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора; 4) десорбция на поверхности; 5) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора; 6) 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 скоростью, 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*. Адсорбирующее 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. § 18.7).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?

Коллоидную химию можно охарактеризовать как химию дисперсных систем и поверхностных явлений (П.А. Ребиндер). Традиционно ее относили к физической химии, поскольку в ней изучают те эффекты и особенности поведения веществ, которые наблюдаются на границе раздела любых фаз. В коллоидной химии рассматривается очень широкая область размеров тел — от чуть больших, чем отдельные молекулы, до видимых невооруженным глазом, то есть в пределах от 10^{-9} до 10^4 м. В связи с тем что в таких системах очень велика межфазная поверхность, поверхностные явления, в свою очередь, наиболее ярко проявляются именно в дисперсных системах, придавая им особые свойства и определяя условия происходящих процессов. По этой причине в настоящее время курс коллоидной химии состоит из двух основных частей: учение о поверхностных явлениях и учение о дисперсных системах и их свойствах.

К дисперсным системам относятся также мембраны, гели и ступни, в которых сплошная сетка включает ячейки, заполненные жидкостью или газом. Выделение коллоидной химии как отдельной науки на основании нового признака — *дисперсности* вполне закономерно, поскольку высокая степень раздробленности и огромная межфазная поверхность в дисперсных системах приводят не только к количественным, но и к качественным изменениям многих параметров.

Своеобразие свойств веществ в коллоидном состоянии обусловлено преимущественно тем, что благодаря высокой раздробленности значительная доля всех молекул или атомов находится на поверхности раздела фаз и эти молекулы являются «особенными» по своему энергетическому состоянию.

В частности, в *наносистемах*, в которых доля вещества дисперсной фазы, находящейся на границе раздела фаз, настолько велика, что размер частиц соизмерим с толщиной поверхностного слоя, поверхностные явления становятся доминирующими, что широко используется в современных нанотехнологиях.

Следует отметить, что исторически термин «коллоидная химия» происходит от слова *colloid* (клеевидный). Понятие «коллоид» было введено Грэмом (1861) при изучении свойств растворов казеина и ряда других ВМС. Как оказывается, несмотря на принципиально иные термодинамические характеристики таких истинно гомогенных систем, ряд их свойств благодаря огромным размерам молекул естественным образом описывается с позиций и методами коллоидной химии.

Таким образом, реальный мир является совокупностью дисперсных систем, а изучение коллоидной химии как науки, связующей многие дисциплины, приобретает принципиальное значение для развития всех областей естествознания.

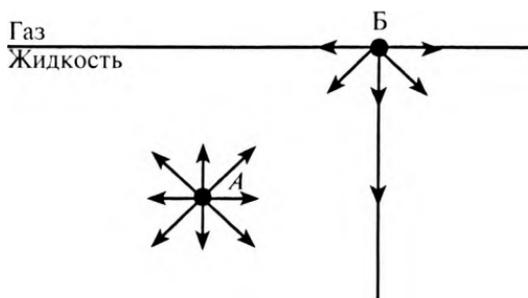


Рис. 21.1. Силы, действующие на молекулу жидкости в объеме и на поверхности. На поверхности раздела жидкость—газ, силы взаимодействия с молекулами жидкой фазы больше, чем с молекулами газа, поэтому равнодействующая направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы.

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 :

$$dW = \sigma dS, \quad (21.1)$$

где σ — поверхностное натяжение, имеющее смысл работы, затрачиваемой на создание единичной поверхности.

Если в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях обратимо совершается работа образования новой поверхности (без других видов работ), то она полностью расходуется на увеличение свободной энергии Гиббса, то есть $dW = dG$, а это значит, что

$$dG = \sigma dS. \quad (21.2)$$

Энергия Гиббса системы G представляет сумму объемной G^V и поверхностной составляющих G^S :

$$G = G^V + G^S = G^V + S g^S, \quad (21.3)$$

где S — площадь поверхности раздела; g^S — поверхностная энергия Гиббса, приходящаяся на единицу поверхности.

Глава 21

ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

§ 21.1. 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 (свободной поверхностной энергии Гиббса — G^s), связанной с различием во взаимодействии молекул в объеме и на границе раздела фаз. Как правило, межфазная область с измененными термодинамическими характеристиками соответствует нескольким молекулярным слоям и не может быть точно определена. Для описания термодинамических характеристик поверхностного слоя в основном применяют *метод избыточных величин Гиббса*. Согласно Гиббсу, на границе раздела фаз существует поверхностный (или межфазный) слой — неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом. Вплоть до границ этого слоя каждая фаза по определению характеризуется однородностью свойств. Внутри этого слоя «сгущаются» поверхностные избытки соответствующих термодинамических параметров системы. Таким образом описывают свободную поверхностную энергию Гиббса (G^s), полную поверхностную энергию (U^s), избытки количества веществ (n^s) и т.д. Индексом «s» обозначают поверхностный слой.

Рассмотрим наиболее простой случай — однокомпонентную жидкость, граничащую с газом (рис. 21.1). У молекулы *A*, находящейся в объеме жидкости, благодаря симметрии силового поля силы сцепления с окружающими молекулами уравниваются друг друга, вследствие чего равнодействующая сил равна нулю. У молекулы *B*, расположенной

Поэтому из (21.3) с учетом (21.2) следует выражение:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_{T,p} = g^s = \sigma, \quad (21.4)$$

позволяющее утверждать, что поверхностное натяжение в однокомпонентной системе представляет собой поверхностную свободную энергию, приходящуюся на единицу площади.

Распространяя результат на многокомпонентные системы, можно написать:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G^s}{\partial S}\right)_{T,p,n_i}. \quad (21.5)$$

Это означает, что поверхностное натяжение, представляет собой изменение свободной поверхностной энергии G^s , происходящее при возрастании площади поверхности на единицу в изобарно-изотермических условиях и при постоянном числе молей всех компонентов.

По то время как свободная поверхностная энергия G^s зависит от величины площади границы раздела фаз, поверхностное натяжение, будучи аналогичным параметром единицы площади (или *удельной свободной поверхностной энергией*), является важнейшей энергетической характеристикой любой границы раздела. В СИ единицей измерения поверхностного натяжения является Дж/м².

Для определения других термодинамических величин — энтальпии h^s и энтропии s^s поверхности в расчете на единицу площади поверхности используют уравнение Гиббса—Гельмгольца:

$$g^s = h^s - Ts^s \quad (21.6)$$

при условии (см. § 3.9), что

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (21.7)$$

Учитывая (21.4), выражения для поверхностной энтропии записывают как

$$\left(\frac{\partial g^s}{\partial T}\right)_p = -s^s; \quad (21.8)$$

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p = -s^s, \quad (21.9)$$

а из (20.6) для поверхностной энтальпии

$$h^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p. \quad (21.10)$$

В физике поверхностное натяжение иногда рассматривают как силу, действующую в плоскости поверхности на единицу длины контура, ограничивающего эту поверхность и направленную таким образом, чтобы сократить свободную поверхность до минимальной площади при данном объеме. Продемонстрируем сказанное на примере (рис. 21.2). Пусть рамка с подвижной «невесомой» перемычкой длиной l затянута мыльной пленкой.

При растяжении пленки на dh совершается работа, равная $dW = Fdh$. При этом возникает новая поверхность площадью $S = 2ldh$ (множитель 2 отражает образование двусторонней пленки), совершаемая при этом работа согласно (21.1) равна $dW = \sigma \cdot 2ldh$. В условиях равновесия: $dW = Fdh = \sigma \cdot 2ldh$. Таким образом:

$$F = 2l\sigma. \quad (21.11)$$

Множитель 2 учитывает наличие у жидкой пленки двух поверхностей — передней и задней.

При силовом определении в качестве единицы измерения σ обычно используют Н/м. Энергетическое и силовое значения σ эквивалентны, и их численная величина одинакова в обеих размерностях. Так, для границы раздела вода–воздух при 298 К $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 71,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.



Рис. 21.2 Иллюстрация силового определения поверхностного натяжения

натяжения имеет отрицательный знак и постоянную величину ($-d\sigma/dl = \text{const}$) (рис. 21.3, а), поэтому энтропийное слагаемое $q_s = -T(d\sigma/dl)$ в (21.10) линейно возрастает с увеличением температуры (рис. 21.3, б). Поскольку поверхностное натяжение уменьшается, а энтропийный член положителен и возрастает, то согласно (21.10) поверхностная энтальпия h^s больше, чем поверхностное натяжение, и для многих жидкостей не зависит от температуры.

Для воды при 298 К $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $(\partial\sigma/\partial T)_p = -1,48 \cdot 10^{-4}$ Дж/(м²·К) и поверхностная энтальпия $h^s = 0,1161$ Дж/м². Величина h^s в соответствии с (21.10) 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 жидкость–газ (пар) с возрастанием 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 (см. § 17.9):

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (21.12)$$

где ε , ρ и M — диэлектрическая проницаемость, плотность и молярная масса среды соответственно¹.

Для жидкостей неорганической природы и органических жидкостей с симметричной структурой молекул (бензол, тетрахлорид углерода, предельные углеводороды) поверхностное натяжение существенно зависит от поляризации (рис. 21.4, кривая 1) и служит своеобразной характеристикой их полярных свойств (см. табл. 21.1).

¹ Значение температурного коэффициента зависит от природы жидкостей. Для органических неполярных жидкостей он равен $(0,08-0,1)10^{-3}$, для органических полярных жидкостей — $(0,1-0,3)10^{-3}$, для воды $0,148 \times 10^{-3}$ Дж/(м²·К).

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 границах раздела жидкость—газ и жидкость—жидкость обычно используют это силовое понимание, а оценка σ на границе с твердой поверхностью оказывается возможной из анализа энергетических параметров ряда физических явлений, таких как смачивание, адгезия и коагуляция и т.д.

§ 21.2. 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

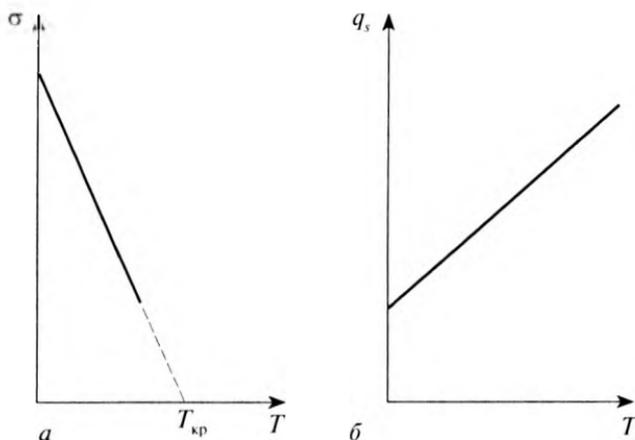


Рис. 21.3. Зависимость поверхностного натяжения (а) и энтропийного слагаемого q_s поверхностной энергии (б) от температуры

Органические жидкости с асимметричными молекулами (алифатические спирты, спирты, амины, кетоны) при растворении в цепи более трех атомов углерода имеют одинаковое поверхностное натяжение, практически не зависящее ни от длины цепи, ни от P (рис. 21.4, кривая 2). Такое поведение является следствием ориентации асимметричных молекул, при которой полярные группы всех молекул поворачиваются в жидкой фазе, 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.

Поверхностное натяжение на межфазной границе принято обозначать с подстрочными индексами. Например, поверхностное натяжение на границе жидкость—жидкость обозначают как $\sigma_{жж}$. Межфазное поверхностное натяжение зависит от природы контактирующих фаз и определяется результатом действия силовых полей обеих жидкостей. Для границы жидкость—жидкость действует

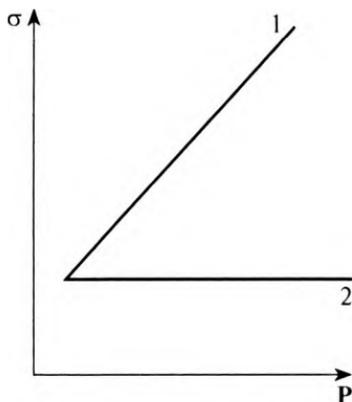


Рис. 21.4. Зависимость поверхностного натяжения от молярной полярности жидкой фазы в системе жидкость—газ: 1 — жидкости с симметричными молекулами; 2 — жидкости с асимметричными молекулами

Таблица 21.1. Поверхностное натяжение некоторых жидкостей при $T = 293$ К

| Вещество | $\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2 (T = 293 \text{ К})$ |
|--------------------------------------|---|
| Фир | 17,0 |
| Гексан | 18,4 |
| Ацетон | 23,7 |
| Бензол | 28,9 |
| Сыворотка крови человека (при 38 °С) | 46,0–47,0 |
| Эритроциты | 15 |
| Тромбоциты | 20 |
| Вода | 72,75 |
| Ртуть | 471,6 |

правило Г.Н. Антонова, согласно которому межфазное поверхностное натяжение $\sigma_{ж_1ж_2}$ равно разности поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с воздухом (или собственным паром).

$$\sigma_{ж_1ж_2} = \sigma_{ж_1г} - \sigma_{ж_2г}, \quad (21.13)$$

где $\sigma_{ж_1г}$, $\sigma_{ж_2г}$ — поверхностное натяжение на границе жидкости 1, насыщенной жидкостью 2, и жидкости 2, насыщенной жидкостью 1. Правило Антонова работает в условиях не очень высоких температур, плохой взаимной растворимости жидкостей и отсутствия между ними химического взаимодействия.

Для этой же границы действует *правило Ребиндера*:

чем больше разность полярностей ΔP контактирующих фаз, тем больше межфазное поверхностное натяжение на их границе раздела.

Как правило, зависимость $\sigma_{ж_1ж_2}$ от ΔP носит линейный характер (рис. 21.5). С уменьшением ΔP происходит сближение свойств граничащих жидкостей. Усиливается межмолекулярное взаимодействие между молекулами разных фаз, в результате взаимная растворимость жидкостей увеличивается и, как следствие, уменьшается $\sigma_{ж_1ж_2}$.

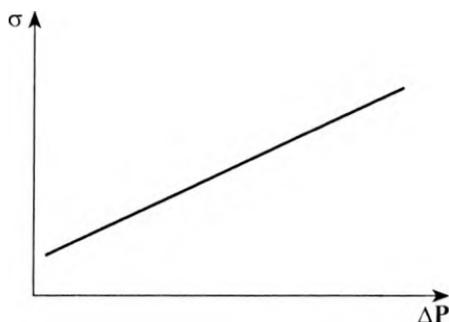


Рис. 21.5. Зависимость поверхностного натяжения от разности полярностей фаз в системе жидкость-жидкость

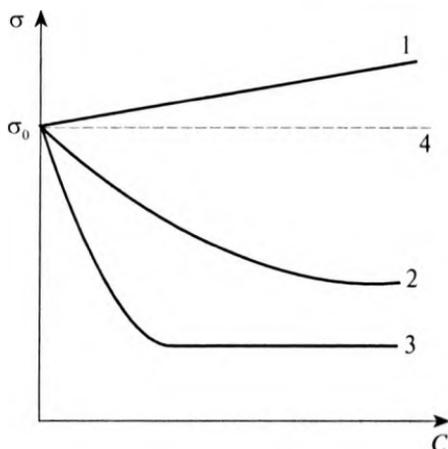


Рис. 21.6. Влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение воды: 1 — поверхностно-инактивного вещества; 2 — поверхностно-активного вещества; 3 — раствора мицеллообразующего поверхностно-активного вещества; 4 — поверхностно-неактивного вещества

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 $T = \text{const}$. Типичные изотермы поверхностного натяжения схематически показаны на рис. 21.6.

§ 21.3. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНО-ИНАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. АДСОРБЦИЯ

На границе раздела многокомпонентных фаз состав поверхностных слоев, как правило, отличен от объемного. Так, изменение поверхностного натяжения в растворах (см. рис. 21.6) связано с тем, что концентрация растворенного вещества в поверхностном слое отличается от средней в объеме. Распределение растворенного вещества между поверхностным слоем и внутренним объемом подчиняется принципу минимума энергии Гиббса: на поверхности оказывается в большем количестве то вещество, которое обеспечивает наименьшее поверхностное натяжение при данных условиях.

Процесс самопроизвольного перераспределения вещества между объемной фазой и поверхностным слоем называется *адсорбцией*.

Как видно из рис. 21.6, с ростом концентрации растворенного вещества поверхностное натяжение жидкости может незначительно возрастать (кривая 1), значительно уменьшаться (кривые 2, 3) или оставаться постоянным (кривая 4). В зависимости от влияния на поверхностное натяжение *данной жидкости* растворенные вещества разделяют на поверхностно-инактивные и поверхностно-активные. Существует также группа веществ, растворы которых практически не меняют поверхностное натяжение¹.

Вещества, растворение которых вызывает повышение поверхностного натяжения, называют поверхностно-инактивными веществами (ПИВ).

Кривые типа 1 *в воде* характерны для растворов сильных неорганических электролитов (NaCl , NaOH , HCl , CaCl_2 и т.д.) или *органических электролитов с небольшой углеводородной частью (аминокислота*

¹ Вещества типа 4 принято называть поверхностно-неактивными (ПНА). Такие вещества равномерно распределяются между объемом и поверхностным слоем. Так, для границы раздела вода–воздух ПНА могут являться сахара или многоатомные спирты.

кислота), то есть веществ, диссоциирующих на ионы и более полярные, чем вода. Ионы этих соединений хорошо гидратируются вследствие того, что энергия взаимодействия между молекулой воды и ионом больше, чем молекул воды друг с другом ($E_{\text{H}_2\text{O}-\text{ион}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$). В силу высокой энергии гидратации ионы интенсивно втягиваются в глубину раствора. Поэтому в растворах ПИВ пограничный слой толщиной несколько молекулярных диаметров состоит преимущественно из молекул воды, а ионы содержатся в очень малой концентрации, попали в поверхностный слой благодаря диффузии. Система стремится как можно меньше повысить поверхностное натяжение, поэтому рост σ для кривых типа 1 с увеличением концентрации незначительный и слабо отличается от σ_0 — поверхностного натяжения чистого растворителя. Поскольку вещества типа ПИВ удаляются из поверхностного слоя, можно говорить о процессе *отрицательной* адсорбции.

Вещества, снижающие при растворении поверхностное натяжение растворителя, называются поверхностно-активными (ПАВ).

Кривые типа 2 и 3, отвечающие снижению поверхностного натяжения с ростом концентрации, характерны для растворов ряда органических веществ.

К группе ПАВ относится большинство органических растворимых в воде соединений: кислоты и их соли, спирты, амины, аминокислоты, белки и др. Это вещества с несимметричным строением молекул, состоящие из полярных и неполярных групп. Концентрация ПАВ в поверхностном слое больше, чем в объеме, их адсорбция *положительная*. Для кривых типа 2 характерно резкое снижение σ , особенно при малых концентрациях. Небольшие количества ПАВ, переходящие из объема в поверхностный слой, могут резко изменить его состав, существенно понизив поверхностное натяжение и таким образом уменьшив поверхностную энергию Гиббса. В этом случае отмечают высокую *поверхностную активность* данных соединений (см. § 22.1).

В разбавленных растворах ПАВ в результате адсорбции концентрация в поверхностном слое может увеличиваться во много раз, особенно для биологически активных веществ (белки, холиевые кислоты и т.д.). Эта особенность поведения чрезвычайно важна в биологических процессах, идущих на поверхности раздела фаз, поскольку скорость реакций (в частности, ферментативных) в большой степени зависит от концентрации.

Способность ПАВ увеличивать свою концентрацию на границе раздела фаз обусловлена особенностью строения их молекул, состоящих

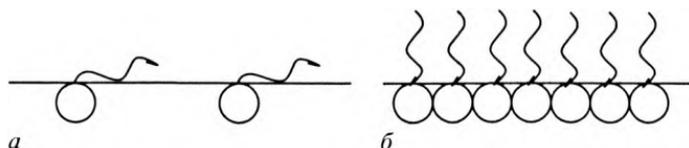


Рис. 21.8. Схема образования мономолекулярного слоя: а — при малых концентрациях; б — в насыщенном монослое

Кривая 2 на рис. 21.6 характеризует зависимость σ от концентрации для водных растворов полярных органических веществ с углеводородными радикалами не очень большой длины и недиссоциирующими или слабо диссоциирующими группами: алифатических спиртов, аминов, жирных кислот. Для таких веществ зависимость σ от концентрации достаточно точно подчиняется эмпирическому уравнению, предложенному *Б.А. Шишковским*:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac), \quad (21.14)$$

где A и B — эмпирические константы; c — концентрация ПАВ; σ и σ_0 — поверхностное натяжение раствора и растворителя (воды) соответственно. Значение A возрастает в 3–3,5 раза при переходе к каждому последующему гомологу и характеризует относительную адсорбционную активность членов ряда. Константа B постоянная для данного гомологического ряда: $B = RT\Gamma_{\infty}$, где Γ_{∞} — предельная адсорбция, соответствующая насыщению мономолекулярного адсорбционного слоя (см. рис. 21.8, б). В дальнейшем, при более подробном изучении адсорбции, вернемся к уравнению Шишковского и его связи с полученным значительно позднее уравнением адсорбции Лэнгмюра (см. § 22.3).

Следует отметить, что уравнение Шишковского применимо к низшим гомологам (до C_7 – C_8) алифатических карбоновых кислот спиртов и других предельных соединений. Если определены константы A и B , по уравнению можно рассчитать поверхностное натяжение раствора ПАВ по заданной концентрации c .

В настоящее время термином ПАВ обычно обозначают вещества, способные значительно понизить поверхностное натяжение при адсорбции. Особенно большое практическое значение имеют *мицеллообразующие* ПАВ (см. § 31.3), в частности мыла. Их молекулы содержат большой гидрофобный радикал, часто сложного строения, и сильно гидратирующую полярную группу, диссоциирующую или не недиссоциирующую, например цепь полиоксиэтилена $-(CH_2CH_2O)-$. В растворах таких соединений с повышением концентрации до некоторой

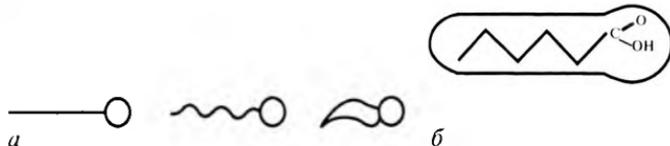


Рис. 21.7. Условные обозначения молекул поверхностно-активных веществ (а), молекула органической кислоты (б)

из полярных и неполярных групп. Полярная группа, обладающая моментом диполя и достаточно интенсивным силовым полем, имеет сродство к полярной фазе. Полярными свойствами обладают такие атомные группировки, как $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$ и др. Все эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь, или радикал. Молекулы, в которых присутствует гидрофильная и гидрофобная (или липофильная) группировки, называются *дифильными*, то есть проявляющими склонность к взаимодействию с неполярными и полярными (вода) веществами.

Для изображения молекул ПАВ приняты условные обозначения (рис. 21.7). Прямая или волнистая линия обозначает углеводородный радикал, а кружок — полярную группу. Благодаря дифильному строению ПАВ их молекулы самопроизвольно выходят на поверхность раздела фаз согласно *принципу независимого поверхностного действия Лэнгмюра*: полярные группы («голова») молекул располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные радикалы («хвосты») вытесняются из водной фазы и переходят в менее полярную, например в воздух¹. При этом взаимодействие молекул ПАВ с водой слабее, чем молекул воды друг с другом: $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{ПАВ}} < E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$. Происходящее при этом уменьшение свободной поверхностной энергии ограничивает размер поверхностного слоя в одну молекулу, образуется *ориентированный мономолекулярный слой*. При малых концентрациях вдали от насыщения неполярные хвосты молекул ПАВ практически «лежат» на воде, благодаря гибкости углеводородной цепи полярная часть погружена в воду (рис. 21.8, а). С ростом концентрации цепи поднимаются и в насыщенном монослое приобретают строго вертикальное положение, а поверхностное натяжение в пределе уменьшается, приближаясь к значению σ чистого ПАВ на границе с воздухом (рис. 21.8, б).

¹ В процессе адсорбции ПАВ важную роль играют «гидрофобные» взаимодействия, более подробно рассматриваемые в главе 30 (см. § 30.3).

много раз может отличаться от объемной. Таким образом, среди прочих поверхностных явлений возникает ситуация, при которой в самопроизвольном процессе концентрации (как интенсивные величины) не выравниваются, а, наоборот, расходятся, $n_i^s \neq 0$.

Уравнение адсорбции Гиббса (1876) было выведено на основании применения уравнения Гиббса–Дюгема (см. § 2.10) к поверхностному слою. В отношении к адсорбируемому веществу в изотермических условиях можно записать¹:

$$Sd\sigma = -n_i d\mu_i \text{ или } d\sigma = -\Gamma_i d\mu_i,$$

где μ_i — химический потенциал адсорбируемого вещества.

Преобразуя уравнение Гиббса–Дюгема и решая его относительно Γ , получаем:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}, \quad (21.15)$$

где a — активность адсорбируемого вещества.

При малых концентрациях адсорбируемого вещества, когда активность и концентрации близки, уравнение адсорбции Гиббса принимает вид:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}, \quad (21.16)$$

где c — равновесная концентрация адсорбируемого вещества в объеме раствора. Конечный результат вычисления Γ по уравнению Гиббса не зависит от способа выражения концентрации c . Размерность и числовая величина поверхностного избытка определяются размерностями поверхностного натяжения σ и универсальной газовой постоянной R . Если поверхностное натяжение выражено в Дж/м², а газовая постоянная — в Дж/(К·моль), 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, то есть системам жидкость–жидкость, жидкость–газ. Рассчитанные по этому уравнению значения Γ наиболее близко совпадают со значениями, найденными другими методами, в области разбавленных растворов.

¹ При соответствующем положении в межфазном слое разделяющей поверхности Γ растворителя можно принять за 0.

критической величины, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), могут самопроизвольно образовываться агрегаты из взаимно ориентированных молекул — мицеллы ПАВ. Поверхностное натяжение мицеллярных растворов определяется главным образом индивидуальными молекулами ПАВ, поскольку мицеллы почти не снижают σ раствора. Как правило, ККМ соответствует насыщению адсорбционного слоя на границе раствор—газ, поэтому на изотерме поверхностного натяжения в области концентраций до ККМ наблюдаются резкое снижение и почти постоянная величина поверхностного натяжения после начала мицеллообразования (см. рис. 21.6, кривая 3).

§ 21.4. ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ АДСОРБЦИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ГИББСА

При перераспределении вещества между объемом и поверхностью возникает поверхностный слой с измененной концентрацией (как растворителя, так и растворенного вещества), характеризуемой величиной адсорбции $\Gamma_i = n_i^s/S$, где n_i^s — поверхностный избыток (или недостаток) вещества i , а величина Γ_i (*гамма*) — мера избыточного (или недостаточного) содержания компонента в поверхностном слое. Γ_i — мера адсорбции, иначе называемая *гиббсовской адсорбцией*¹.

Размерность адсорбции — моль/м². В дальнейшем будут изучены закономерности адсорбции на различных границах раздела, неразрывно связанные с общими термодинамическими основами, описываемыми *фундаментальным адсорбционным уравнением Гиббса*.

Рассмотрим качественно адсорбцию на границе раздела жидкого раствора с газовой фазой.

Разность концентраций в поверхностном слое и объеме раствора приводит к возникновению сил осмотического давления и процессу диффузии, стремящемуся выровнять концентрации по всему объему. Когда уменьшение поверхностной энергии, связанное с обеднением или обогащением поверхностного слоя растворенным веществом уравновесится процессом диффузии, в системе наступит подвижное равновесие, соответствующее минимуму энергии Гиббса всей системы в целом. При этом концентрация веществ в поверхностном слое во

¹ В отличие от полной адсорбции (A), которая соответствует полному количеству вещества на единице площади раздела. Как правило, при адсорбции на границе раствор—газ значения Γ и A близки, $A \geq \Gamma$.

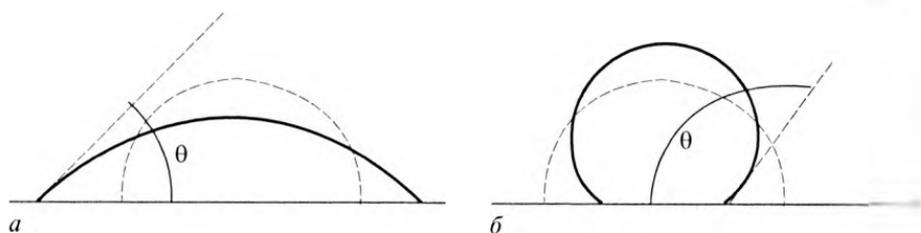


Рис. 21.9. Растекание капли на твердой поверхности: *a* — смачивание; *b* — несмачивание (штриховые линии показывают положение капли в начальный момент)

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. 21.9, *a*). Если образование поверхности твердое тело — жидкость энергетически невыгодно, уменьшение свободной поверхностной энергии приводит к самопроизвольному уменьшению площади контакта и капля стягивается.

В результате наблюдается смачивание (см. рис. 21.9, *a*) или несмачивание (рис. 21.9, *b*) твердого тела жидкостью.

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. 21.10). 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.)

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

Из уравнения Гиббса следует, что знак адсорбции определяется знаком производной $d\sigma/dc$. Вернемся к изотерме поверхностного натяжения для водных растворов на границе раздела с газом (см. рис. 21.6). Для ПИВ (кривая 1) $d\sigma/dc > 0$ и в соответствии с уравнением (21.16) адсорбция *отрицательная*, тогда как для ПАВ (кривые 2, 3) $d\sigma/dc < 0$, адсорбция *положительная*. Вещества, дающие кривую типа 4 (ПНВ), не адсорбируются, $d\sigma/dc = 0$.

§ 21.5. 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), а *иммерсионное* — возникает 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

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 ($\theta < 90^\circ$).

- 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 измерить 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. 21.11), 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:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тм} - \sigma_{тв}}{\sigma_{вм}}. \quad (21.19)$$

При избирательном смачивании твердой фазы водой $0 < \theta < 90^\circ$ и $\sigma_{тм} > \sigma_{тв}$, 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. 21.12, а).

Если твердое тело лучше смачивается неполярной жидкостью («маслом»), поверхность раздела вода—масло будет выпуклой (рис. 21.12, в) и можно написать: $90^\circ < \theta < 180^\circ$, что соответствует $\sigma_{тм} < \sigma_{тв}$. 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*.

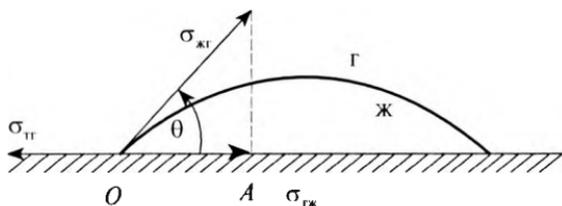


Рис. 21.10. Краевой угол при равновесном контактном смачивании

в направлении уменьшения данной поверхности. В состоянии равновесия сумма всех сил равна нулю, поэтому:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta, \quad (21.17)$$

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 OA на рис. 21.10).

Решив (21.27) относительно краевого угла, получим уравнение, представляющее собой математическое выражение *закона Юнга*:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}. \quad (21.18)$$

Как следует из рис. 21.9 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 около 120 – 140° . Полное смачивание происходит, например, при взаимодействии воды с кварцем (в атмосфере воздуха $\theta = 0^\circ$), вода смачивает графит ($\theta = 55$ – 60°), тальк ($\theta = 69^\circ$), серу ($\theta = 78^\circ$), плохо смачивает полиэтилен ($\theta = 92$ – 95°).

При изучении явления смачивания важно уметь предсказать для реальной системы значение θ , используя знания о природе контактирующих фаз. Смачиванию способствуют следующие факторы.

1. Уменьшение $\sigma_{жг}$, то есть чем меньше полярность жидкости, тем большее количество поверхностей она смачивает. Высокополярная ртуть смачивает только некоторые металлы; вода смачивает

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 тело вместо исходной границы твердое тело — 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:

$$q_{см} = (h_{ТГ}^s - h_{ТЖ}^s) S_{уд}, \quad (21.20)$$

где $h_{ТГ}^s$ и $h_{ТЖ}^s$ — поверхностные энтальпии, рассчитанные на единицу поверхности твердое тело — газ и твердое тело — жидкость соответственно; $S_{уд}$ — удельная поверхность твердого вещества, м²/кг.

Подставив в (21.20) уравнение (21.10), получим:

$$q_{см} = \left(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} - T \frac{d(\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ})}{dT} \right) S_{уд}. \quad (21.21)$$

В уравнение (21.21) 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 :

$$b = q_{см}^B / q_{см}^M. \quad (21.22)$$

Для гидрофильных поверхностей $b > 1$, для гидрофобных — $0 < b < 1$. В табл. 21.2 приведены примеры гидрофильных и гидрофобных веществ. Активированный уголь обладает гидрофобными свойствами, остальные три вещества гидрофильны.

Инверсия смачивания. Процесс смачивания может быть целенаправленно изменен путем изменения поверхностного натяжения [см. (21.28)], которым, как было показано выше, наиболее эффективно



Рис. 21.11. Проекция капли несмачивающей жидкости на экране компьютера, определение угла смачивания

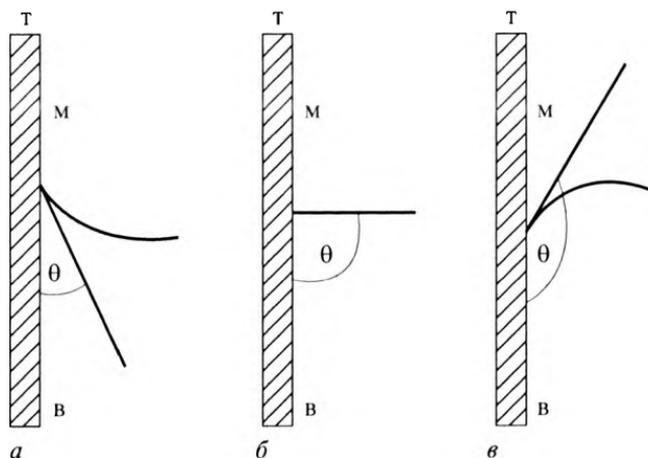


Рис. 21.12. Избирательное смачивание: *а* — избирательное смачивание водой; *б* — отсутствие избирательного смачивания; *в* — избирательное смачивание маслом. Т — твердая поверхность; В — водная фаза; М — органическая («масляная») фаза

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

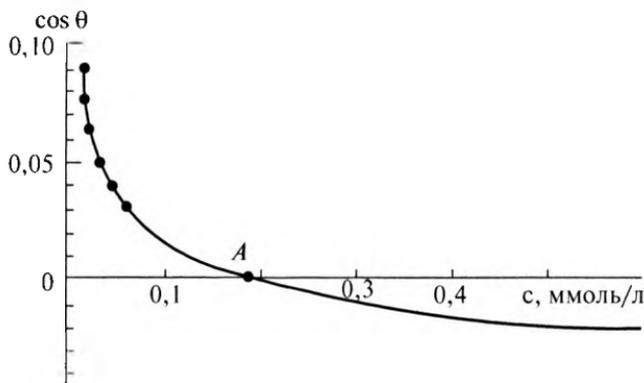


Рис. 21.13. Изотерма смачивания поверхности стекла растворами поверхностно-активных веществ (додецилметиламмонийбромида) разных концентраций

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 пластинки 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. 21.14). 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

$$\sigma_{вг} > \sigma_{вм} + \sigma_{мг}, \quad (21.23)$$

замена оказывается энергетически выгодной, способствует уменьшению поверхностной свободной энергии Гиббса ($dG^s < 0$), и при постоянной температуре и постоянном давлении в соответствии со вторым

Таблица 21.2. Теплота смачивания и коэффициент гидрофильности порошкообразных веществ

| Вещество | Теплота смачивания, Дж/кг | | b |
|----------------------|---------------------------------|---|------|
| | водой, $q_{см}^B \cdot 10^{-3}$ | углеводородом, $q_{см}^M \cdot 10^{-3}$ | |
| Прокладенный SiO_2 | 38,1 | 18,4 (гексан) | 2,1 |
| Активированный уголь | 31,8 | 93,3 (гексан) | 0,34 |
| Керамал | 96,2 | 5,4 (бензол) | 17,8 |
| Агар-агар | 146,0 | 4,2 (бензол) | 34,8 |

можно управлять с помощью ПАВ, либо вводя их в жидкую фазу, либо обрабатывая их растворами или парами твердую поверхность. При этом может происходить не только изменение величины угла смачивания, но и *инверсия*, то есть 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 A пересечения изотермы смачивания с осью концентрации ПАВ называют *точкой инверсии смачивания* (рис. 21.13).

Механизм инверсии смачивания связан с определенной ориентацией молекул ПАВ в адсорбционном слое. Если твердая поверхность

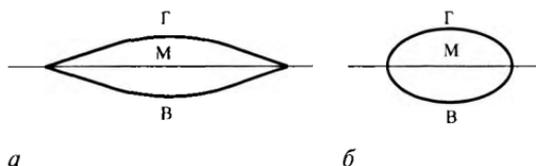


Рис. 21.14. Капля масла на поверхности воды при растекании (а) и без растекания (б)

началом термодинамики процесс будет протекать самопроизвольно — капля будет растекаться по поверхности (рис. 21.14, а).

В противном случае, то есть при

$$\sigma_{\text{ВГ}} < \sigma_{\text{ВМ}} + \sigma_{\text{МГ}}, \quad (21.24)$$

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. 21.14, б).

Мерой растекания служит *коэффициент растекания* f (по Гаркинсу):

$$f = \sigma_{\text{ВГ}} - (\sigma_{\text{ВМ}} + \sigma_{\text{МГ}}). \quad (21.25)$$

Учитывая, что поверхностное натяжение представляет собой поверхностную энергию Гиббса, пересчитанную на единицу поверхности g^s [см. (21.4)], из (21.25) 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. 21.3 приведены коэффициенты растекания некоторых веществ на воде.

При анализе коэффициента растекания следует учитывать возможность взаимного насыщения жидкостей в процессе контакта и, как следствие, изменения их поверхностных натяжений (см. правило Антонова). Так, чистый бензол растекается по поверхности воды ($f = 8,9 \cdot 10^{-3}$), а затем сворачивается в каплю ($f = -1,6 \cdot 10^{-3}$) в связи с понижением поверхностных натяжений образовавшихся растворов (особенно водной фазы с 72 до $62 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²).

Поверхностные пленки. Конечный результат растекания нерастворимых в воде жидкостей — образование очень тонких слоев на поверхности

Таблица 21.3. Коэффициенты растекания некоторых органических веществ на воде при 20 °С

| 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 |

воды. Такой процесс можно назвать *двумерным растворением*. При растекании пленки на достаточно большой поверхности образуется *мономолекулярный 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 молекул (молекул) в капле масла n и площадь пятна, можно рассчитать толщину мономолекулярной пленки. Интересно, что еще в XVIII в. Б. Франклин таким образом определил толщину пленки масла ($\approx 2,5$ 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

¹ Следует отметить, что монослои образуются также и на твердой поверхности при растекании на ней жидкости.

времени для гашения морских волн, был описан Плутархом и Плинием Старшим.) Так, чайная ложка масла образует пленку площадью 2000 м^2 . Кроме того, скорость растекания пленок достаточно велика — для олеиновой кислоты она составляет $0,2 \text{ м/с}$.

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. 21.15). 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

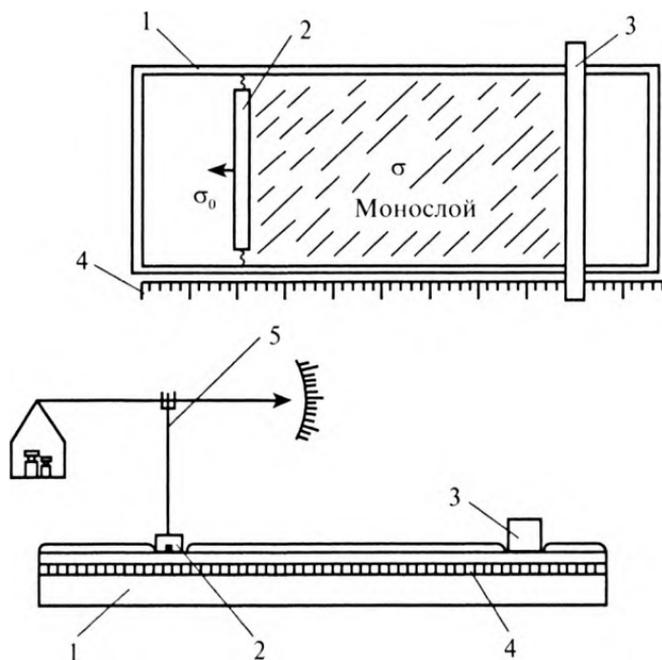


Рис. 21.15. Схема поверхностных весов Ленгмюра: 1 — кювета; 2 — поплавок; 3 — барьер; 4 — линейка для измерения площади монослоя; 5 — динамометрическое устройство

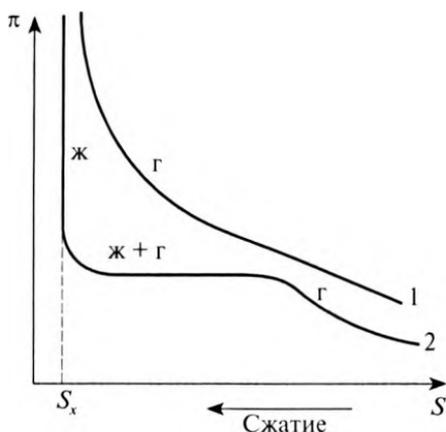


Рис. 21.16. Вид кривой сжатия для мономолекулярной пленки жирной кислоты: 1 — лауриновая (додекановая) кислота; 2 — миристиновая (тетрадекановая) кислота

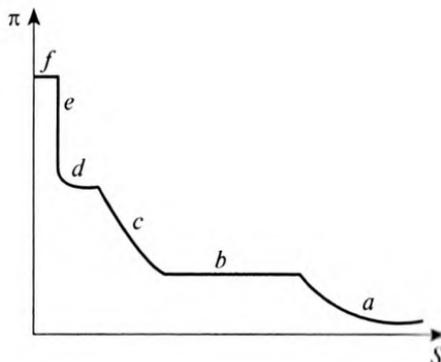


Рис. 21.17. Общий вид кривой сжатия поверхностной пленки. Пояснения см. в тексте

барьера (3) в сторону поплавок приводит к уменьшению площади поверхностной пленки 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. 21.15, 21.16.

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. 21.17. Кривая сжатия имеет вид гиперболы, подобно зависимости между давлением и объемом n молей идеального газа согласно уравнению Менделеева—Клапейрона $pV = nRT$:

$$\pi S = nRT. \quad (21.26)$$

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. 21.18, a). Уравне-

ние (21.26) применимо только в области очень низких π , то есть 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 газообразной 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. 21.18, *б*).

На участке *d* отмечается еще один фазовый переход. Вертикальный участок *e* характеризуется почти полной несжимаемостью. В этой области молекулы ПАВ настолько плотно сдвинуты, что практически полностью соприкасаются друг с другом (рис. 21.18, *в*). Пленка на участке *e* называется конденсированной (или «частокол» Ленгмюра). Наконец, участок *f* соответствует разрушению монослоя, коллапсу пленки (рис. 21.18, *г*). 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.

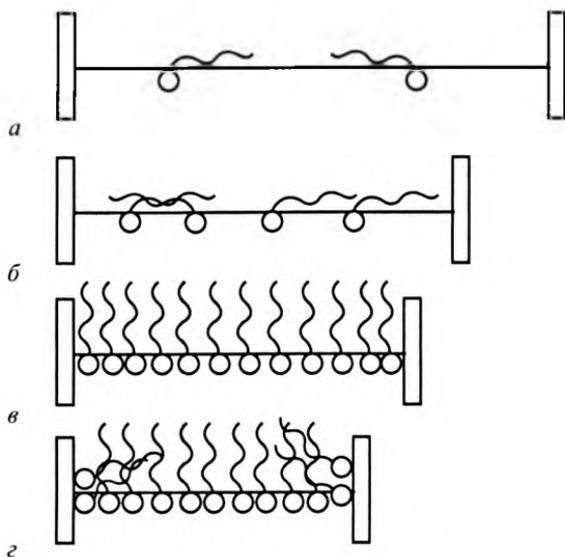


Рис. 21.18. Зависимость строения мономолекулярной пленки поверхностно-активных веществ от площади поверхности, занимаемой монослоем

Таблица 21.4. Площадь поперечного сечения ряда молекул

| Вещество | S_0 , нм ² |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Триглицериды (площадь на одну цепь) | 0,206 |
| Спирты | 0,216 |
| Амиды жирных кислот | 0,205 |
| Холестерин | 0,408 |
| Лецитин | 0,520 |
| Сложные эфиры жирных кислот | 0,220 |

В ряде случаев анализ кривой сжатия позволяет вычислить размеры молекул ПАВ и сделать вывод об их ориентации. Так, согласно рис. 21.16–21.18 на участке e , где молекулы сдвинуты практически вплотную и конденсированная пленка занимает площадь S_x , площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ S_0 (м²), равна:

$$S_0 = \frac{S_x}{n \cdot N_A}, \quad (21.27)$$

где n — количество молей ПАВ, нанесенных на поверхность воды; N_A — постоянная Авогадро, равная $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Опыты Ленгмюра дали для всех жирных кислот $S_0 = 0,205$ нм², что хорошо согласовывалось с данными, полученными другими методами. Результаты определения площади поперечного сечения некоторых других молекул представлены в табл. 21.4.

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.

Огромную роль в изучении структуры белков и других биополимеров имеют исследования в области газообразных и конденсированных пленок, позволяющие характеризовать не только их физико-химические свойства, но и их биологическое поведение. Было показано, что в отличие от объемных растворов, в которых белковые молекулы существуют в основном в виде клубков (глобул), в пленке происходит их развертывание. Так, для белка глиадина с молярной массой $M = 44\,000$ кривая сжатия (рис. 21.19) имеет два линейных участка с точкой перегиба при площади, занимаемой молекулой в 50 нм². Это говорит о том,

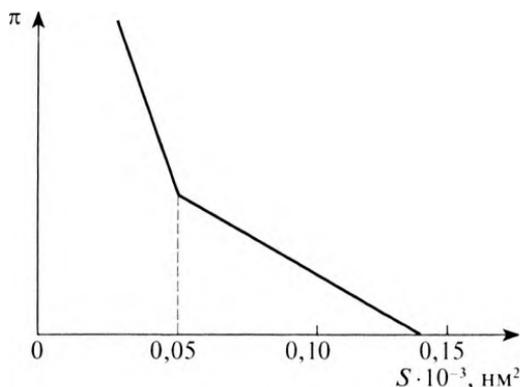


Рис. 21.19. Кривая сжатия поверхностной пленки белка глиадина. S — площадь, занимаемая молекулой

что при малых давлениях молекула белка распластана в поверхностной пленке, занимая площадь, соответствующую сумме площадей полипептидной и боковых цепей (140 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 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 являются 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.

§ 21.6. 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 м² (рис. 21.20, а) работа когезии (W_c) равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе фаза—газ:

$$W_c = 2\sigma_A. \quad (21.28)$$

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. Работу адгезии выражают в единицах поверхностного натяжения (Дж/м²). Для пояснения связи между работой адгезии и поверхностным натяжением рассмотрим столб из двух несмешивающихся фаз А и Б (рис. 21.20, б).

Разделим этот столб по поверхности раздела фаз А—Б. При этом возникнут две новые поверхности раздела А — воздух (σ_A) и Б — воздух (σ_B), на что будет затрачена работа, равная сумме поверхностных натяжений $\sigma_A + \sigma_B$. Но при разделении исчезнет поверхность раздела А—Б (σ_{AB}) и, следовательно, выделится энергия, равная σ_{AB} . В результате работу адгезии можно выразить уравнением:

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}. \quad (21.29)$$

По величине работы адгезии можно судить о прочности адгезионной связи, то есть о прочности межфазного контакта (прочности прилипания). Как видно из уравнения (21.29), 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 Б. 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:

$$W_a > 0, \sigma_A + \sigma_B > \sigma_{AB}. \quad (21.30)$$

Неравенство (21.30) на основе термодинамических представлений определяет возможность самопроизвольного уменьшения поверхностной

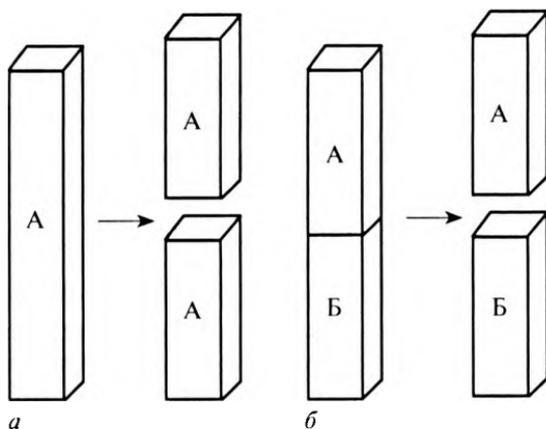


Рис. 21.20. Схема образования новой поверхности за счет преодоления сил когезии (а) и адгезии (б)

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 счете 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 явление нежелательное. 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. 21.21). В этом случае уравнение (21.29) будет иметь вид:

$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж}. \quad (21.31)$$

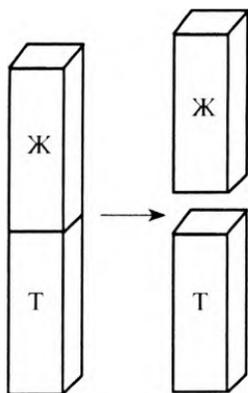


Рис. 21.21. Схема образования новых поверхностей за счет преодоления сил адгезии между твердой и жидкой фазами

Из уравнений (21.28) и (21.31) следует уравнение Дюпре:

$$W_a = \sigma_{жг} (1 + \cos \theta). \quad (21.32)$$

Используя уравнение Дюпре, можно оценить работу адгезии жидкости к твердой поверхности, то есть 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 ($W_c = 2\sigma_{жг}$) противодействуют растеканию (см. анализ уравнения Юнга).

Уравнение (21.32) позволяет выразить условие смачивания в терминах работы:

$$W_a > 0,5W_c. \quad (21.33)$$

Согласно уравнениям (21.32)–(21.33) 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 так далее 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 пропускают 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:

$$f = \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} - \sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ЖГ}} (1 - \cos \theta) > 0, \quad (21.34)$$

она должна быть больше силы тяжести, то есть веса частицы mg . Согласно уравнению (21.34) можно рассчитать степень измельчения руды, необходимую для флотации, если известны $\sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\cos \theta$. Кроме того, можно увеличить флотирующую силу за счет повышения гидрофобности, то есть увеличения разности $(1 - \cos \theta)$. Флотреагенты, придающие частицам гидрофобность и способствующие их накоплению на поверхности воды, называются *коллекторами* (собирателями). 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 ПАВ типа ксантогенатов ROC(S)S M¹. Определенная избирательность адсорбции ПАВ способствует также разделению отдельных компонентов флотируемых материалов. Например, для минералов основного характера применяют анионные ПАВ, для силикатов — катионные.

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 Ba²⁺, Ca²⁺, Cu²⁺ и другие, образуются нерастворимые мыла. Их частицы агрегируют до коллоидных размеров, а затем флотируют.

Процессы флотации играют определенную роль и в моющем процессе за счет адгезии гидрофобных частиц загрязнений к пузырькам пены моющего средства.

§ 21.7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Поверхностное натяжение достаточно легко измеряется на поверхностях раздела типа жидкость—жидкость, жидкость—газ.

Многочисленные методы измерения подразделяют на три группы: 1) статические (методы капиллярного поднятия и лежачей или висячей 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, то есть наименьших поверхностных натяжений.

Рассмотрим несколько наиболее часто используемых методов измерения поверхностного натяжения на границе раздела жидкость—газ.

Метод отрыва кольца (рис. 21.22, 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:

$$F = \sigma_{жг} 2l = \sigma_{жг} 4\pi r, \quad (19.35)$$

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

$$\sigma_x = \frac{F_x \cdot \sigma_{H_2O}}{F_{H_2O}}, \quad (21.36)$$

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. 21.22, б). 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. 21.22, б) и внешнего давления p происходит отрыв пузырька. Измерив внешнее давление в момент отрыва пузырька, получают:

$$p = \frac{2\sigma_{жг}}{r_0}, \quad (21.37)$$

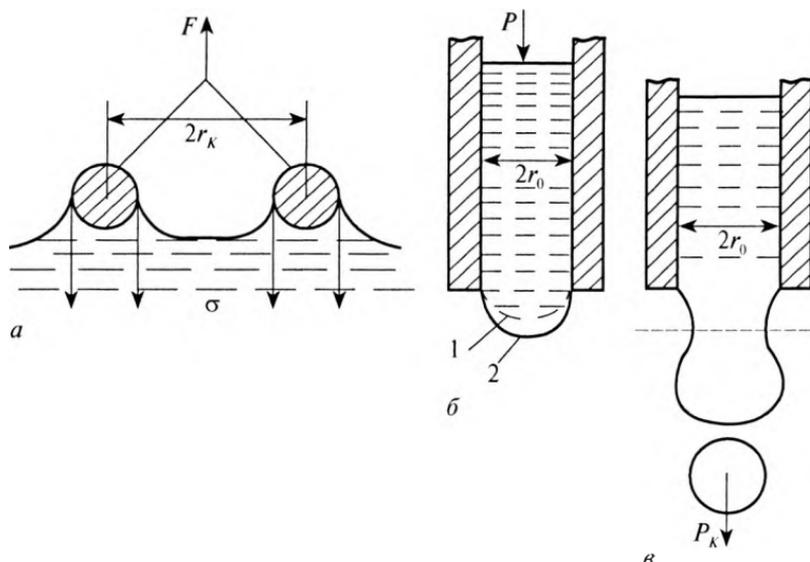


Рис. 21.22. Методы определения поверхностного натяжения: *a* — метод отрыва кольца; *б* — метод наибольшего давления; *в* — сталагмометрический метод

Чтобы не определять радиус капилляра, как и в методе отрыва кольца, производят предварительный опыт на стандартной жидкости.

Сталагмометрический метод (метод счета капель, рис. 21.22, *в*) 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:

$$P_k = 2\sigma_{жг} \pi r_0. \quad (21.38)$$

Связь между весом капли, ее объемом и плотностью позволяет получить формулу для количества капель в 1 мл жидкости в зависимости от ее поверхностного натяжения:

$$n_0 = \frac{K \rho g \cdot 10^6}{2\pi \sigma_{жг} r_0}, \quad (21.39)$$

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

Таблица 21.5. Количество капель в 1 мл жидких лекарственных препаратов при $\theta = 0$ по стандартному каплемеру ($r_0 = 0,3$ мм)

| Жидкость | Количество капель |
|--------------------|-------------------|
| Вода очищенная | 20 |
| Валлидол | 48 |
| Форнамин | 29 |
| Пастойка валерианы | 51 |
| Хлороформ | 87 |
| Эфир медицинский | 62 |

капилляре. Подобные данные для ряда жидкостей, используемых в фармацевтической практике, приведены в табл. 21.5.

Поскольку вес одной капли измерить затруднительно, в эксперименте используют приборы *сталагмометры*, в которых измеряют количество капель (n) жидкости определенного объема, прошедшей самотеком через капилляр. Если предварительно провести опыт со стандартной жидкостью (водой), то

$$\sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \rho_x}{n_x \rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (21.40)$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и n_x , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ и ρ_x — количество капель и плотности жидкостей.

Кроме перечисленных и широко используемых, существуют достаточно доступные методы определения поверхностного натяжения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 Антонава. 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?
15. Известно, что теплота смачивания порошка прокаленного кварца водой составляет 38,1 Дж/г, а гексаном — 18,4 Дж/г. Определить гидрофильности кварца. Какая из жидкостей будет растекаться по поверхности кварцевой пластинки?
Ответ: коэффициент гидрофильности $b = 2,1$. Кварц гидрофилен, угол смачивания водой меньше 90° .

Глава 22

АДСОРБЦИЯ

§ 22.1. СОРБЦИЯ. ВИДЫ АДСОРБЦИИ

Наиболее распространенным поверхностным явлением является адсорбция. Ею принято называть явление изменения концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой (см. § 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.

Уравнение адсорбции Гиббса (21.16) 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 несут 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. Поскольку в твердых веществах скорость диффузии очень мала, то абсорбция в них протекает медленно и для установления равновесия необходимо 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*, то есть 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*, то есть 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* (см. § 22.6).

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 практически необратимость процесса и изменение структуры не только адсорбата, но и в ряде случаев 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 *полислоистой*, то есть 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 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.

§ 22.2. 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 :

$$g = -\frac{d\sigma}{dc} \quad (22.1)$$

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 (22.1) концентрацию измеряют в моль/м³.

С учетом (22.1) адсорбционное уравнение Гиббса (21.16) принимает вид:

$$\Gamma = \left(\frac{c}{RT} \right) g, \quad (22.2)$$

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 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 присутствует две полярные группы, например OH^- , наиболее активными будут ортоизомеры, если из двух замещающих групп одна является полярной, например NO_2^- , а другая неполярной, например CH_3^- , 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. 22.1 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 Дюкло–Траубе*): **увеличение углеводородной цепи на одно звено (CH_2 -группу) приводит к увеличению поверхностной активности гомолога в водном растворе в 3–3,5 раза**¹.

Таким образом, для двух соседних гомологов справедливо соотношение:

$$\beta = \frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5, \quad (22.3)$$

где β — коэффициент Траубе.

¹ В других растворителях или на границе жидкость–жидкость, а также при повышенных температурах коэффициент Траубе имеет другое значение.

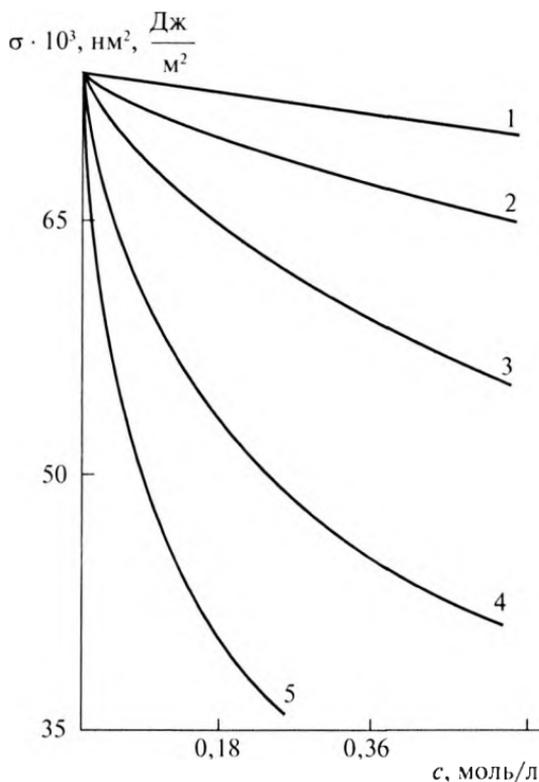


Рис. 22.1. Изотермы поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ-органических кислот: 1 — муравьиная; 2 — уксусная; 3 — пропионовая; 4 — масляная; 5 — изовалериановая

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*¹ — поверхностной активности при концентрации вещества, стремящейся к нулю:

$$g_{\max} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right). \quad (22.4)$$

При адсорбции в системе уменьшается энергия Гиббса, а совершаемая при этом работа адсорбции ($W_{\text{адс}} = -\Delta G$) тем больше, чем длиннее

¹ В ряде учебников только эту величину считают поверхностной активностью (по П.А. Ребиндеру).

водородная 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.

Важнейшую роль в объяснении адсорбции ПАВ из водных растворов играет энтропийный фактор. Обосновывая ориентацию молекул ПАВ в поверхностных слоях, Лэнгмюр учитывал «нежелание» неполярной части находиться в водной среде, что в более поздних работах многих авторов связывается с понятием «гидрофобные взаимодействия». Данные взаимодействия возникают в водных растворах при контакте молекул воды с неполярными гидрофобными молекулами или неполярными радикалами молекул (например, в ПАВ). Сетка образующихся молекулами воды водородных связей на границе с неполярным радикалом, помещенным в водную среду, не разрывается, а искажается таким образом, чтобы сохранить эти связи. В результате усиливается упорядочивание молекул воды вблизи гидрофобных радикалов, что сопровождается существенным падением энтропии системы. Таким образом, контакт молекул воды с неполярным радикалом оказывается термодинамически невыгодным, что и способствует *гидрофобному взаимодействию* (само взаимодействие между неполярными молекулами осуществляется за счет межмолекулярных — ван-дер-ваальсовых, водородно-акцепторных и других сил), или *гидрофобному эффекту*, связанному с сильным притяжением неполярных молекул в воде. С уменьшением контактов между гидрофобным радикалом и молекулами воды в процессе адсорбции существенно возрастает и энтропия системы. Гидрофобные взаимодействия сохраняются между молекулами ПАВ и в поверхностном слое, но оказываются более слабыми, чем в объеме. Тем не менее этот фактор в значительной мере определяет свойства веществ в пленках. Кроме того, гидрофобные взаимодействия играют большую роль в устойчивости дисперсных систем, мицеллообразования ПАВ и т.д.

Правило Траубе¹ имеет большое 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.

¹ В других растворителях или на границе жидкость—жидкость, а также при повышенных температурах, коэффициент Траубе имеет другое значение.

§ 22.3. АДсорбция на ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ–ГАЗ. АНАЛИЗ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ЛЕНГМЮРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Рассмотрим физическую адсорбцию молекул ПАВ на границе раствор–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 Шишковского¹ (21.14), описывающему изменение поверхностного натяжения раствора ПАВ, обусловленного адсорбцией:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Ac). \quad (22.5)$$

Продифференцируем его:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -A \cdot B \frac{1}{1 + Ac}. \quad (22.6)$$

Подставим результат дифференцирования (22.6) в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c} = A \cdot B \frac{c}{RT} \frac{Kc}{1 + Ac}, \quad (22.7)$$

с учетом того что $B = RT\Gamma_{\infty}^1$, $A \equiv K$, окончательно получим уравнение:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{Kc}{1 + Kc} = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}. \quad (22.8)$$

Уравнение (22.8) 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. § 22.4). 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 (см. рис. 22.1), можно

¹ Константа B уравнения Шишковского есть величина постоянная для конкретного гомологического ряда. Так, в ряду спиртов для границы раздела вода–воздух при комнатной температуре $B = 20 \cdot 10^3$ Дж/м².

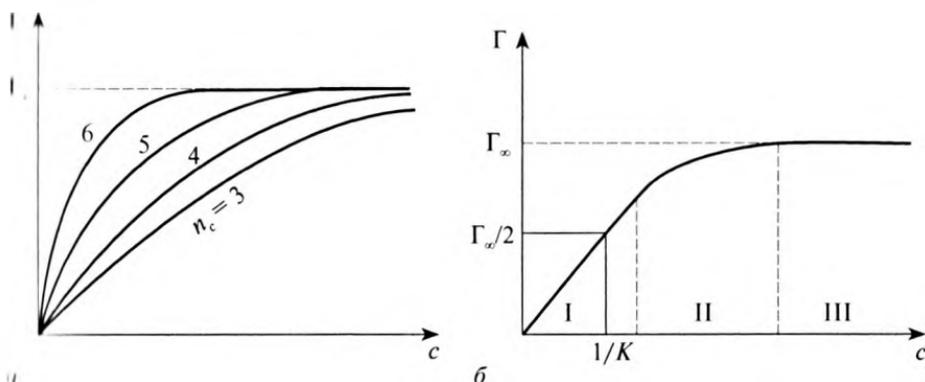


Рис. 22.2. Изотермы адсорбции на границе раствор–газ для гомологического ряда поверхностно-активных веществ — органических кислот: 3 — пропионовая, 4 — масляная; 5 — изовалериановая, 6 — капроновая (номера изотерм соответствуют номерам кривых на рис. 22.1) (а); области изотермы и определение констант уравнения Ленгмюра (б); I, II, III — области изотермы

показать, что отношение поверхностных активностей соседних гомологов соответствует отношению констант адсорбционного равновесия:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{K_{n+1}}{K_n} = 3 \div 3,5. \quad (22.9)$$

Изотермы адсорбции гомологического ряда ПАВ, удовлетворительно описываемые уравнением Ленгмюра, представлены на рис. 22.2. Изотермы содержат три участка: начальный линейный, средний в виде отрезка параболы и конечный линейный, идущий параллельно оси абсцисс.

При малых концентрациях, когда $K \cdot c \ll 1$, величиной $K \cdot c$ в знаменателе можно пренебречь и уравнение (22.8) принимает вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot c, \quad (22.10)$$

соответствующий начальному участку кривой адсорбции (см. рис. 22.2). Расположение молекул ПАВ на поверхности такого раствора отвечает двумерному газу (рис. 21.18, а), и поэтому (22.10) имеет вид, подобный уравнению Генри (см. § 4.6).

При больших концентрациях $Kc \gg 1$ и в знаменателе уравнения (22.8) можно пренебречь единицей. Тогда

$$\Gamma = \Gamma_{\infty}, \quad (22.11)$$

что соответствует области насыщения на изотерме адсорбции (рис. 22.2, б). Структура адсорбционного слоя в этой области, так же как и в случае

конденсированной пленки, позволяет рассчитать размеры молекул исходя из величины предельной адсорбции Γ_Δ .

Значения K и Γ_x могут быть легко определены графически, если приравнять обратные величины уравнения (22.8):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_x} \frac{1}{c}. \quad (22.12)$$

График (22.12) в координатах $(1/\Gamma) - (1/c)$ представляет собой прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, численно равный $(1/\Gamma_x)$, а тангенс ее наклона относительно оси абсцисс соответствует величине $(1/K\Gamma_x)$. Константа K может быть определена также из рис. 22.2, б. Количественно она соответствует обратной концентрации, при которой заполнена половина адсорбционных центров.

Начальные участки изотерм адсорбции в гомологическом ряду значительно расходятся (см. рис. 22.2), что обусловлено различной адсорбционной способностью гомологов (согласно константам K), однако в пределе величина Γ_x имеет практически одинаковую величину для всех членов гомологического ряда, так как размер полярной части их молекул одинаков. Исходя из модельных представлений о монослое (рис. 22, б), зная Γ_x , легко вычислить параметры молекул ПАВ:

$$S_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_x}; \quad \delta = \frac{\Gamma_x M}{\rho}, \quad (22.13)$$

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 — молярная масса (кг/моль) и плотность (кг/м^3) ПАВ соответственно.

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.

§ 22.4. 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

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 — в результате образуются поверхностные оксиды.

Сложность теоретического описания всех наблюдаемых видов адсорбции связана также с физической неоднородностью поверхности твердых адсорбентов, то есть 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 нестандартно рассматриваемое в объеме точечное взаимодействие между отдельными молекулами (атомами), а то, что при адсорбции молекулы адсорбата взаимодействуют с некоторым множеством атомов адсорбента, то есть 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 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. 22.3).

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

Таблица 22.1. Типы адсорбентов и их характеристики

| Адсорбенты | Радиус пор, нм | $S_{уд}$, м ² /кг | Представители | Примечание |
|-------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------------|---|
| Непористые | — | 1–500 | Оксиды, соли | |
| Макропористые | Больше 100 | $(0,5–2) \cdot 10^3$ | Пенно-пористые материалы | Например: пенобетон |
| Переходнопористые | 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 |

Примечание. Классификация приведена в соответствии с работами М.М. Дубинина.

растворов. Непористые адсорбенты (микрористаллические зерна 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, возникающие 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. 22.1 представлены некоторые характеристики пористых адсорбентов. На практике большинство промышленных адсорбентов характеризуется широкой полидисперсностью и относится к адсорбентам смешанного типа.

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

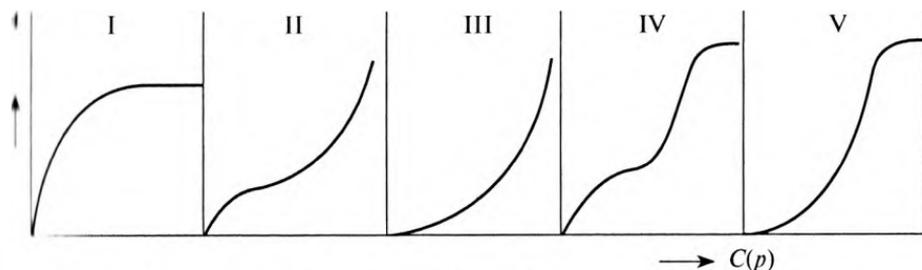


Рис. 22.3. Основные типы изотерм адсорбции на твердых адсорбентах

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 от адсорбции на жидкостях, вместо гиббсовской адсорбции Γ используют так называемую *абсолютную адсорбцию* A , которая соответствует полному количеству адсорбированного вещества в расчете на единицу площади или 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 $A \approx \Gamma$. 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 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:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c_{\text{равн}})V}{m}, \quad (22.14)$$

где c_0 и $c_{\text{равн}}$ — начальная и равновесная концентрации раствора (моль/л) соответственно; V — объем раствора, л; m — масса навески адсорбента, кг; x — количество адсорбированного вещества, моль. Адсорбция, рассчитанная по (22.14), 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 $S_{\text{уд}}$ не составляет труда соотносить полученные результаты к единице площади сорбента, то есть выразить A в моль/м²:

$$A = \frac{x}{m \cdot S_{\text{уд}}}. \quad (22.15)$$

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:

$$A = \frac{x}{m} = K \cdot p^{1/n} \quad \text{или} \quad A = \frac{x}{m} = K \cdot c^{1/n}, \quad (22.16)$$

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:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg c, \quad (22.17)$$

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 определенных концентрациях и мономолекулярной адсорбции, уравнение Френдлиха широко используют 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 делают пять предположений:

- 1) адсорбционные силы действуют на малых расстояниях;
- 2) адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а лишь определенные активные центры¹;
- 3) адсорбированные молекулы локализованы на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых удерживает только одну молекулу адсорбата, причем молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой;
- 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 с помощью как кинетического, так и термодинамического² подхода. В равновесии скорости адсорбционного ($v_{\text{адс}}$) и десорбционного ($v_{\text{дес}}$) процессов равны:

$$v_{\text{адс}} = v_{\text{дес}} \quad (22.18)$$

¹ 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.

² Вывод уравнения Ленгмюра можно провести через закон действующих масс, рассматривая процесс адсорбции как реакцию взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбционным центром.

Приняв общую поверхность $S_{\text{адс}}$ за единицу и обозначив долю общей поверхности, занятую адсорбированными молекулами, через Θ , получим для свободной (незанятой) поверхности $S_{\text{своб}} = 1 - \Theta$. Величина Θ по своему физическому смыслу равна отношению количества адсорбированного вещества A к максимально возможной A_x , то есть $\Theta = A/A_x$, где A_x — предельная адсорбция.

Скорость адсорбции молекул газа пропорциональна давлению газа и свободной поверхности адсорбента:

$$v_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p (1 - \Theta), \quad (22.19)$$

где $k_{\text{адс}}$ — константа скорости адсорбции при заданной температуре.

Скорость десорбции газа зависит только от числа адсорбированных молекул и пропорциональна доле занятой поверхности адсорбента:

$$v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \Theta, \quad (22.20)$$

где $k_{\text{дес}}$ — константа скорости процесса десорбции.

В состоянии адсорбционного равновесия согласно (22.18) имеем:

$$k_{\text{адс}} p (1 - \Theta) = k_{\text{дес}} \Theta, \quad (22.21)$$

где p — давление газа в состоянии равновесия адсорбции.

Решая (22.21), находим:

$$\frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}} \equiv K = \frac{\Theta}{p(1 - \Theta)}, \quad (22.22)$$

откуда относительно Θ получим:

$$\Theta = \frac{Kp}{Kp + 1} \quad \text{или} \quad \frac{A}{A_x} = \frac{Kp}{Kp + 1}, \quad (22.23)$$

что соответствует уравнению Ленгмюра для адсорбции газов:

$$A = A_x \frac{Kp}{Kp + 1}, \quad (22.24)$$

Для адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_x \frac{Kc}{Kc + 1}, \quad (22.25)$$

где c — концентрация адсорбата в состоянии адсорбционного равновесия.

Уравнение Ленгмюра включает две константы K и A_x . Константа K представляет собой константу равновесия адсорбционного процесса

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 — теории 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 так далее 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 пара¹. 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

¹ Конденсация также обусловлена силами Ван-дер-Ваальса, но действующими между одинаковыми молекулами.

форму (22.22)], численно равную отношению констант скоростей процесса адсорбции и десорбции. Она тем больше, чем сильнее выражено пристрастие 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_x 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_x . 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 (22.22) можно рассчитать удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ — важнейшую характеристику твердого адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = A_x N_A S_0, \quad (22.26)$$

где N_A — постоянная Авогадро.

Уравнение Ленгмюра является наиболее полным и общим для мономолекулярной адсорбции, описывая с различными приближениями все три области изотермы адсорбции (см. рис. 22.2, б).

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 силами Ван-дер-Ваальса 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

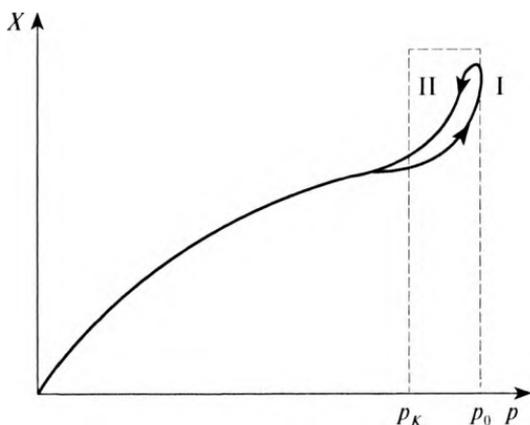


Рис. 22.4. Изотерма адсорбции, осложненная капиллярной конденсацией

экспериментальное значение поглощенного количества паров (x) всегда представляет собой суммарную величину, включающую как собственно адсорбированное, так и конденсированное количество адсорбата, при $p \rightarrow p_0$ на изотерме адсорбции наблюдаются резкий подъем и расщепление кривой на две ветви — адсорбционную (I) и десорбционную (II) (рис. 22.4) 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 понижено по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью, а над выпуклой, наоборот, повышено. Эффект описывается уравнением Томсона—Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \pm \frac{2\sigma_{жг} V_M}{rRT}, \quad (22.27)$$

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 (22.27) 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. 22.4) и первыми в адсорбенте заполняются жидкостью поры с меньшим радиусом 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.

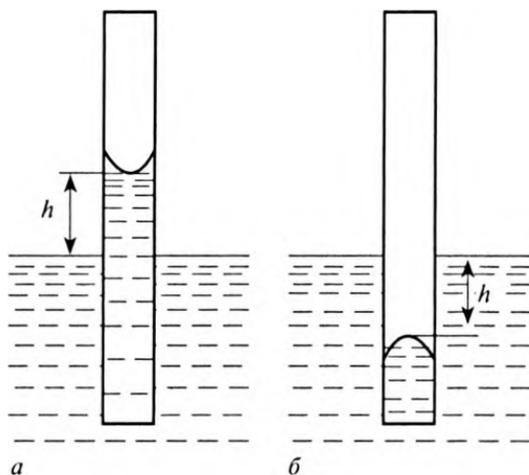


Рис. 22.5. Капиллярное поднятие (а), опускание (б) жидкости

вследствием значительного искривления поверхности в тонких капиллярах является возникновение так называемого *капиллярного давления* Δp :

$$\Delta p = p_r - p_0, \quad (22.28)$$

где p_r и p_0 — давление над мениском радиусом r и плоской поверхностью соответственно.

Для вогнутого мениска давление пара ниже, чем над плоской поверхностью ($\Delta p < 0$), для выпуклого — выше ($\Delta p > 0$). В результате смачивающая поверхность капилляра, поднимается, а не смачивающая — опускается в нем на высоту, компенсирующую разность давления (рис. 22.5). Высота поднятия жидкости в капилляре h может быть рассчитана по формуле:

$$h = \frac{2\sigma_{жг}}{r\rho g}, \quad (22.29)$$

где $\sigma_{жг}$ и ρ — 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. (22.29)].

§ 22.5. 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 диполь-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 (см. § 22.2), 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-

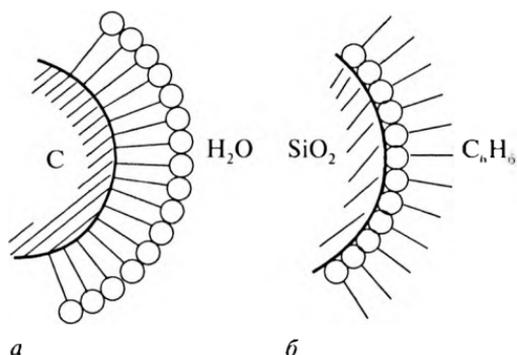


Рис. 22.6. Строение адсорбционного слоя молекул поверхностно-активного вещества: *а* — при адсорбции на неполярном адсорбенте (уголь) из полярной жидкости; *б* — при адсорбции на полярном адсорбенте (силикат) из неполярной жидкости

с ростом температуры адсорбция различных компонентов выровняется. 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 ($\approx 10^5$) начинает резко падать.

и ионами, 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, нитробензол 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, используют *правило уравнивания полярностей Рубиндера* (1927). Согласно этому правилу процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей.

Наиболее показательным 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. 22.6). Так, при адсорбции из воды на уголь полярные группы обращены к воде, а неполярный радикал к углю (рис. 22.6, а), молекула кислоты делает неполярную поверхность более полярной, то есть 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 используют 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,

частиц протоплазмы и пр. В частности, перенос к клеткам и тканям организма аминокислот осуществляется эритроцитами, общая поверхность которых у человека составляет около 3000 м². 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.

§ 22.6. АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ОБРАЗОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабо диссоциирующих 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 (см. § 13.2). Механизм образования заряда зависит от начального соотношения химических потенциалов ионов в твердой μ_i^T и жидкой μ_i^* фазах. При $\mu_i^T < \mu_i^*$ происходит адсорбция i -го иона; при $\mu_i^T > \mu_i^*$ наблюдается диссоциация i -го иона с поверхности. Значение химического потенциала i -го иона зависит от его концентрации в данной фазе. Возрастание концентрации способствует росту химического потенциала (см. § 4.5), поэтому переход ионов из фазы с большим значением химического потенциала в фазу с меньшим значением способствует выравниванию

Извлечение адсорбции. Адсорбцию из газов и паров применяют 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 используют 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.

Осушку газов применяют в самых различных целях, в частности для обеспечения сухих атмосфер. Для осушки газов преимущественно используют силикагели, алюмогели и цеолиты благодаря их сродству к водяным соединениям.

Широко применяют сорбционные методы удаления токсических веществ из организма (детоксикационная терапия). С этой целью черной землей 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 клеток¹. Поэтому в основном чисто адсорбционный метод используется при очистке бесклеточной среды — плазмы.

Очень важна роль избирательной адсорбции. Так, в организме человека иммунные белки (антитела), обладая избирательной адсорбцией, соединяются только со строго определенными для каждого антитела чужеродными 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. В любом организме присутствуют разнообразные поверхности раздела — стенки сосудов, альвеол, коллоидных

¹ Для устранения контакта с кровью комбинируют мембранный и сорбционный методы очистки.

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 (q_0) описывается уравнением Липпмана:

$$q_0 = -d\sigma/d\phi. \quad (22.30)$$

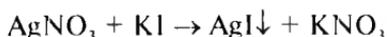
С увеличением заряда поверхности кристалла, а следовательно, и количества ионов в двойном электрическом слое поверхностное натяжение уменьшается за счет роста электростатических сил отталкивания одноименных ионов. Максимальной величине поверхностного натяжения соответствует потенциал, при котором на 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.

Кроме того, следует учитывать, что при контакте жидкой и твердой фаз возможна адсорбция растворителя (сольватация) за счет взаимодействия его молекул с ионогенными группами поверхности и образования свободных ионов, способных переходить в раствор¹.

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, то есть *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

¹ Важный фактор в образовании ДЭС на поверхности оксидов.

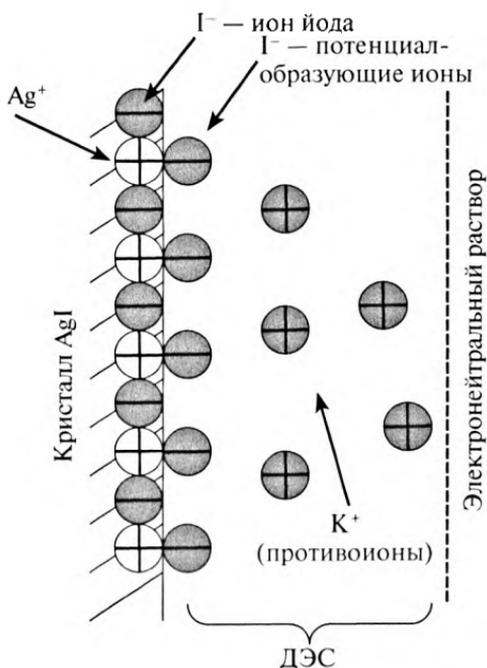


Рис. 22.7. Адсорбция ионов на кристалле AgI и возникновение двойного электрического слоя (ДЭС)

в избытке. Пусть реакция протекала в избытке KI. При достижении условия $\mu_{I^-} < \mu_{I^-}^*$ 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 поверхность 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. 22.7).

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*. В данном случае это ионы I⁻, но если в рассматриваемой реакции в избытке взять AgNO₃, то на поверхности начнут адсорбироваться ионы Ag⁺, создавая положительный поверхностный заряд, а со стороны жидкости согласно ку-

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 обкладки могут быть любыми по химической природе и единственным требованием является условие равенства зарядов в обеих обкладках, то есть *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 NO_3^- , 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 (см. § 26.3).

Однако наблюдаются и некоторые исключения. Крупные неорганические ионы с жесткой электронной структурой (CrO_4^{2-}) не могут адсорбироваться на кристаллах даже при условии образования

¹ Для оксидов потенциалобразующими ионами являются H^+ и OH^- благодаря гидратации их поверхности в водных растворах.

нерастворимых соединений. Причина заключается в их размерах. Такие ионы перекрывают на поверхности кристаллов столь большую площадь, что охватывают заряды разных знаков. При этом возникающие силы электростатического отталкивания, не позволяющие большому иону вплотную приблизиться и адсорбироваться на кристалле. В то же время органические ионы красителей, алкалоидов и другие при достаточно больших размерах способны адсорбироваться благодаря лабильности их электронной структуры, легко поляризуемой 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 обкладки 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 потенциалобразующими ионами. В результате ионного обмена сохраняется электронейтральность как ионита, так и раствора (рис. 22.8).

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.



Рис. 22.8. Структура органического ионита. Свободно перемещающиеся противоионы (-) и коионы (+)

Иониты классифицируются по происхождению на природные и синтетические; по составу — 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.

У природных ионитов есть ряд 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 1933 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.

При окислении полимерной сетки с включением карбоксильных групп или сульфирования образуются катионообменные иониты. Катиониты могут находиться либо в H^+ -форме, то есть содержать собственные к обмену ионы водорода, либо в солевой форме.

Если в матрицу полимера ввести группы с основными свойствами (например, amino- или пиридиниевые группы), то она приобретает положительный заряд и такой ионит способен к анионному обмену. Аниониты применяют как в OH^- -форме, так и в хлоридной, карбонатной и других формах.

При участии в процессе ионного обмена ионов H^+ и OH^- изменяется рН раствора. По константе диссоциации катиониты подразделяют на сильно-, средне- и слабокислотные; аниониты — на сильно-, средне- и слабоосновные. Существует также группа амфотерных ионитов, содержащих ионообменные группы обоих типов.

Количественно кислотно-основные свойства ионитов, подобно растворимым электролитам, оценивают по величине константы диссоциации, определяемой путем титрования.

Основными свойствами ионитов, определяющими их качество и область применения, являются емкость, кислотно-основные свойства, набухаемость, химическая и механическая прочность.

Различают *статическую обменную емкость* — полную 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 так далее 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 рН, тогда как слабокислотные катиониты проявляют

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 протониофосфолипидным обменным комплексом.

Важно знать, какое количество ионов может быть поглощено ионитом, то есть 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*:

$$\frac{X_1^{1/z_1}}{X_2^{1/z_2}} = K \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}, \quad (22.31)$$

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 отражает количественное соотношение сорбционных способностей обоих ионов. Она равна отношению количества поглощенных ионов (в степенях $1/z_i$) при активностях ионов в растворе, равных единице. Уравнение (22.31) 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.

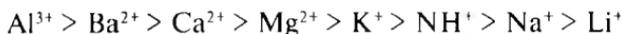
Значение ионного обмена для фармации чрезвычайно велико. Применяя иониты, можно умягчать жесткую или опреснять засоленную воду и получать воду, пригодную для фармацевтических целей. Способ ионообменного обессоливания (деминерализации) воды, содержащей соли кальция, магния и другие, состоит в последовательном 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 $CaCl_2$):



адсорбционную емкость только при высоких значениях pH, слабоосновные анионы — в кислых растворах с низким значением pH.

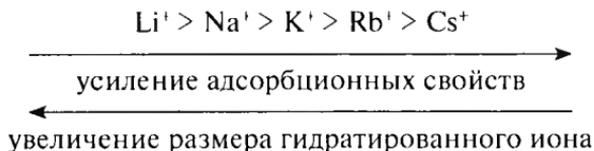
Основные закономерности ионообменных процессов были открыты еще в начале XX в. в работах почвоведов, поскольку почвы являются наиболее широко известными и изученными природными ионитами (катионитами). Так, Гедройц установил влияние заряда катионов на их адсорбционную способность. По способности вытеснять (в эквивалентном количестве) противоионы был получен следующий ряд:



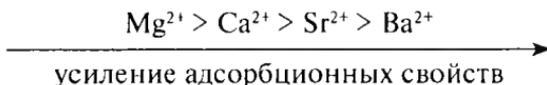
Этот ряд в первом приближении связан с тем, что противоионы удерживаются во внешней обкладке кулоновскими силами, которые определяются зарядом взаимодействующих ионов и расстоянием между ними. Таким образом, адсорбционная способность ионов зависит от:

- 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.

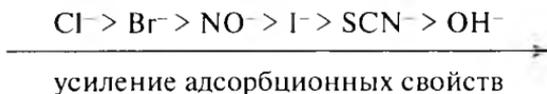
Известно, что с ростом размера иона уменьшается плотность заряда и, как следствие, его гидратация. Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в так называемые лиотропные ряды (ряды Гофмейстера). Наиболее ярко лиотропный ряд выражен для катионов щелочных металлов:



Для двухзарядных ионов лиотропный ряд имеет вид:



Однозарядные анионы располагаются в следующем порядке:



8. Как по величине предельной адсорбции можно определить удельную поверхность адсорбента?
 9. Что такое капиллярная конденсация и при каких условиях она возможна?
 10. Как правильно выбрать растворитель для адсорбции? Покажите ориентацию молекул алифатических спиртов при их адсорбции на водной фазы на активном угле.
 11. В чем особенность адсорбции электролитов на твердой поверхности? Сформулируйте правило Панета–Фаянса.
 12. Назовите основные закономерности ионного обмена.
 13. Что называют обменной емкостью ионита и от чего она зависит?
 14. Найти площадь S_0 , занимаемую одной молекулой фенола в насыщенном адсорбционном слое на поверхности водного раствора, если величина предельной адсорбции составляет $\Gamma_\infty = 7,0 \cdot 10^{-6}$ моль/м².
- Ответ:* $S_0 = 0,24 \text{ нм}^2 = 24 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Глава 23

ХРОМАТОГРАФИЯ

§ 23.1. СУЩНОСТЬ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматографией называется физико-химический метод разделения смеси, 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. Подвижной фазой представляет собой жидкость или газ, протекающие через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются 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 движутся 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 движутся по колонке с разными скоростями, благодаря чему разделяются (рис. 23.1).



где An^+ и An^- катионит и анионит соответственно.

На выходе из колонки с анионитом получают полностью деминерализованную воду, не уступающую по степени очистки дистиллированной воде.

Другое важное применение ионного обмена в фармации состоит в использовании его для аналитических целей в качестве инструмента выщелачивания из смесей того или другого компонента. В медицине при проведении гемосорбции широко используют различные активированные угли и иониты; ионообменные материалы и в качестве энтеросорбентов (алюмогели, цеолиты и др.).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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. Определить графически поверхностную активность изопентанола на границе водный раствор — воздух при 298 К, пользуясь следующими данными.

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| Концентрация кислоты C , моль/м ³ | 0,00 | 10,0 | 20,0 | 40,0 | 80,0 |
| Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ² | 72,0 | 66,5 | 62,4 | 56,0 | 47,0 |

Ответ: $g \approx 5,7 \cdot 10^{-4}$ Дж · м/моль.

5. Напишите уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Объясните физический смысл входящих в него величин и условия применения.
6. Определить графически константы Γ_∞ и K в уравнении Ленгмюра и рассчитать площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, если известно, что при адсорбции анилина на поверхности его водного раствора получены следующие данные:

| | | | | |
|---|-------|-------|------|-------|
| $C_{\text{равн}}$, моль/л | 0,012 | 0,022 | 0,04 | 0,055 |
| $\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ² | 2,5 | 3,43 | 4,26 | 4,65 |

Ответ: $\Gamma_\infty = 6,25 \cdot 10^{-6}$ моль/м², $K = 55$ л/моль, $S_0 = 0,27$ нм².

7. Как по данным адсорбции определить размеры молекул ПАВ?

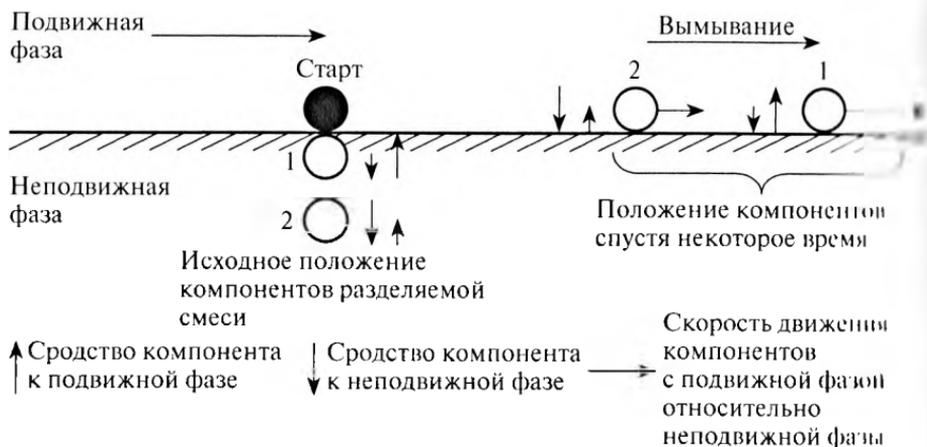


Рис. 23.1. Общая схема хроматографического разделения веществ

Хроматография в отличие от других методов, основанных на равновесии распределения 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. 23.2), 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 следующим образом.

1. По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газо-жидкостную, 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 (газо-жидкостная 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 — один из наиболее распространенных и эффективных методов разделения, анализа и физико-химического исследования

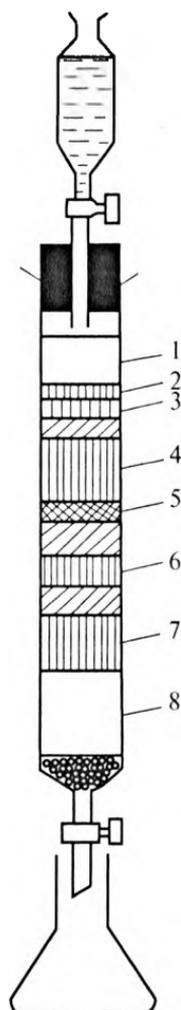


Рис. 23.2. Разделение хлорофилла на зоны (по М.С. Цвету) (сорбент — CaCO_3): 1 — бесцветная зона (коллоидные примеси); 2 — желтая (ксантофил β); 3 — желто-зеленая (хлорофиллин β); 4 — зеленосиняя (хлорофиллин α); 5 — желтая (ксантофилл); 6 — желтая (ксантофилл α); 7 — желтая (ксантофилл α); 8 — серо-стальная (хлорофиллин)

веществ. Не является исключением и фармацевтика, 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.

§ 23.2. ОСНОВНЫЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Хроматография относится к гибридным методам, то есть 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. 23.2), а внешней — графическое изображение распределения веществ в элюате. Внешнюю хроматограмму часто называют просто хроматограммой. Хроматограмма представляет собой зависимость аналитического сигнала, вырабатываемого детектором, от времени. На рис. 23.2 представлена хроматограмма, характерная 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 перемещения компонентов достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент, затем следующий и т.д. В результате хроматограмма имеет вид нескольких пиков в форме гауссовой кривой.

К основным хроматографическим параметрам, характеризующим поведение вещества в колонке, относятся следующие.

1. *Время удерживания*. Это время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика (рис. 23.3). Время удерживания t_i содержит две составляющие:

$$t_i = t_m + t_s, \quad (23.1)$$

где 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*:

$$t'_i = t_i - t_m. \quad (23.2)$$

2. *Удерживаемый объем* V_R — объем подвижной фазы, который нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество.

$$V_R = t_i F, \quad (23.3)$$

где F — объемная скорость потока.

Удерживаемый объем включает объем колонки, незанятый сорбентом, объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора.

Исправленный удерживаемый объем V'_R соответственно равен:

$$V'_R = V_R - V_m. \quad (23.4)$$

При постоянных условиях хроматографирования время удержания и удерживаемый объем строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ.

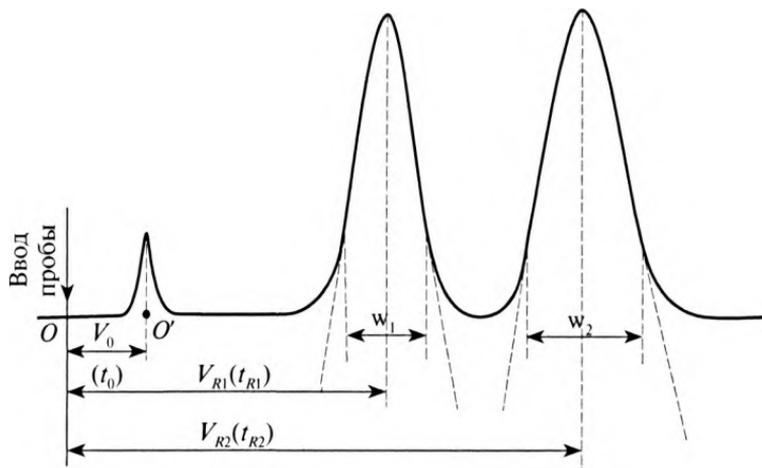


Рис. 23.3. Дифференциальная (а) и интегральная (б) хроматограммы

3. Коэффициент удерживания R — отношение скорости движения вещества к скорости движения подвижной фазы:

$$R = \frac{L/t_i}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_i} = \frac{t_m}{t_m + t_s}, \quad (23.5)$$

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:

$$D = \frac{c_s}{c_m}, \quad (23.6)$$

5. Коэффициент емкости k' :

$$k' = \frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s \cdot V_s}{c_m \cdot V_m} = D \frac{V_s}{V_m}. \quad (23.7)$$

§ 23.3. 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 (см. рис. 23.3). Угол наклона изотермы определяется коэффициентом распределения:

$$D = \frac{\partial c_s}{\partial c_m}. \quad (23.8)$$

Если изотерма линейна ($D = \text{const}$), пики получаются симметричными (рис. 23.4, 1). Концентрация вещества максимальна в центре и симметрично убывает к краям. Каждая часть компонента, составляющего

3. Коэффициент удерживания R — отношение скорости движения вещества к скорости движения подвижной фазы:

$$R = \frac{L/t_i}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_i} = \frac{t_m}{t_m + t_s}, \quad (23.5)$$

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:

$$D = \frac{c_s}{c_m}. \quad (23.6)$$

5. Коэффициент емкости k' :

$$k' = \frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s \cdot V_s}{c_m \cdot V_m} = D \frac{V_s}{V_m}. \quad (23.7)$$

§ 23.3. 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 (см. рис. 23.3). Угол наклона изотермы определяется коэффициентом распределения:

$$D = \frac{\partial c_s}{\partial c_m}. \quad (23.8)$$

Если изотерма линейна ($D = \text{const}$), пики получаются симметричными (рис. 23.4, 1). Концентрация вещества максимальна в центре и симметрично убывает к краям. Каждая часть компонента, составляющего

нию, 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. 23.4, 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 убегает вперед и пик размывается (см. рис. 23.4, II).

При вогнутой изотерме, напротив, отстают области с большой концентрацией и размывается фронт (рис. 23.4, 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

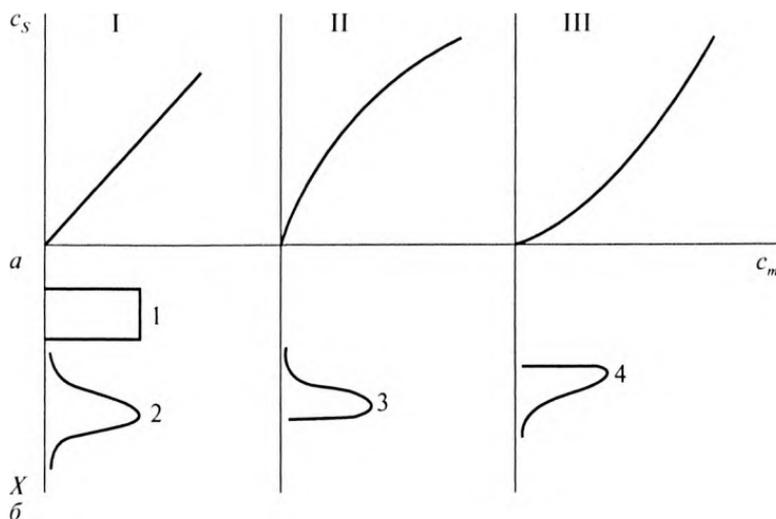


Рис. 23.4. Влияние вида изотерм сорбции (а) на форму хроматографических пиков (б). Подвижная фаза движется сверху вниз: 1 — форма пика введенной пробы; 2–4 — форма пика на выходе из колонки

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:

$$\frac{c}{c_{\max}} = e^{-\frac{(\beta - N)^2}{2N}}, \quad (23.9)$$

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% 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 служат высота эквивалентной теоретической тарелки H (ВЭТТ) и число теоретических тарелок N .

Число теоретических тарелок легко рассчитать непосредственно по хроматограмме, сравнивая ширину пика и время удержания:

$$N = \left(\frac{t_i}{\sigma} \right)^2, \quad (23.10)$$

Определив N и зная длину колонки, легко вычислить H :

$$H = \frac{L}{N}. \quad (23.11)$$

Для решения вопроса о возможности хроматографирования используют коэффициент селективности α и разрешение R_s :

$$\alpha = \frac{t'_2}{t'_1} = \frac{D_2}{D_1}; \quad (23.12)$$

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. 23.4, 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 убегает вперед и пик размывается (см. рис. 23.4, II).

При вогнутой изотерме, напротив, отстают области с большой концентрацией и размывается фронт (рис. 23.4, 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

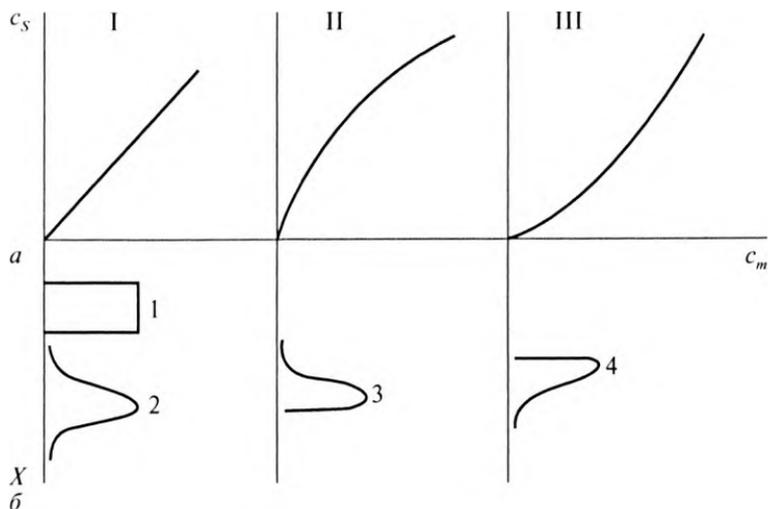


Рис. 23.4. Влияние вида изотерм сорбции (a) на форму хроматографических пиков (b). Подвижная фаза движется сверху вниз: 1 — форма пика введенной пробы; 2–4 — форма пика на выходе из колонки

компонента, содержание компонента, соответствующего x -му пикну, можно рассчитать по формуле:

$$x, \% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} 100. \quad (23.16)$$

§ 23.5. ПЛОСКОСТНАЯ, ИОНООБМЕННАЯ И ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

В фармации и биологических исследованиях наиболее широкое применение нашли бумажная, тонкослойная, ионообменная хроматография и гель-хроматография.

Плоскостная хроматография

Хроматографический метод, в котором в качестве неподвижной фазы используют либо бумагу, либо тонкий слой сорбента, нанесенный на пластинку, называют плоскостной хроматографией. Различают бумажную хроматографию и тонкослойную хроматографию (ТСХ).

Техника выполнения плоскостной хроматографии состоит в следующем. На одну сторону небольшой стеклянной, пластмассовой или металлической пластинки или на лист специальной хроматографической бумаги наносят тонкий слой сорбента, затем пластинку сушат. На такой слой сорбента на стартовую линию (линию, параллельную нижнему срезу пластинки) наносят пробы вещества и их смесей. Полученные пятна высушивают и погружают нижний край пластинки в растворитель. По мере продвижения жидкости по сорбенту происходит разделение смеси. Зоны отдельных компонентов располагаются согласно их коэффициентам распределения.

В плоскостном варианте хроматографии в качестве характеристики удерживания используют относительную скорость передвижения R_f хроматографической зоны, определяемую отношением расстояния l_f пройденного зоной компонента, к расстоянию l , пройденному фронтом подвижной фазы за тот же промежуток времени (рис. 23.5).

$$R_f = \frac{l_f}{l}. \quad (23.17)$$

Для получения воспроизводимых результатов необходимо постоянство структуры, размера гранул, толщины слоя и влажности сорбента, поэтому рекомендовано на одну и ту же пластинку наносить

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{(w_2 + w_1) / 2}. \quad (23.13)$$

Здесь w_i — ширина пика, измеренная у основания.

Разрешение зависит от ширины пиков и расстояния между максимумами (см. рис. 23.3).

§ 23.4. 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 другое), 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:

$$V'_R = A + B \cdot T_{\text{кипения}}. \quad (23.14)$$

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:

$$S'_R = A + B \cdot c_R. \quad (23.15)$$

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

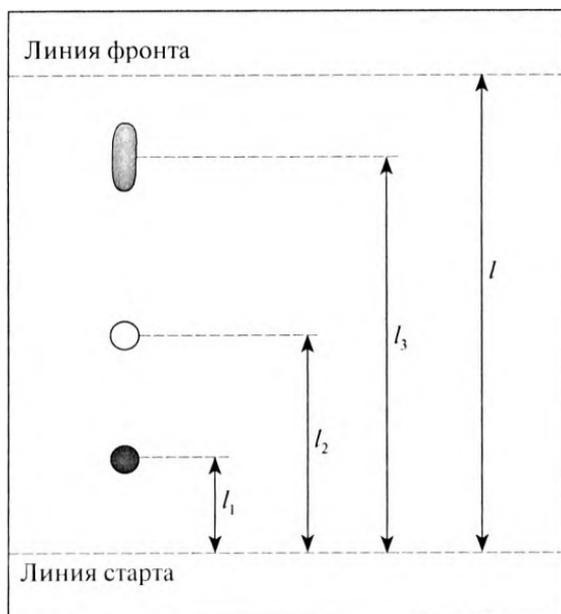


Рис. 23.5. Плоскостная хроматография

римляемую смесь и индивидуальные вещества — «свидетели». В этом случае вместо величины R_f используют

$$R_s = \frac{R_f}{R_{f\text{свидетеля}}}. \quad (23.18)$$

При изменении условий хроматографирования это отношение остается постоянным, поэтому для надежной идентификации веществ не обязательно каждый раз наносить каплю анализируемого раствора и образцов всех предполагаемых компонентов. Достаточно нанести рядом с анализируемым раствором только один «свидетель», если предварительно определено отношение R_s .

Широко используют бумажную хроматографию в биологических и медицинских анализах, качественно определяют наличие тех или иных компонентов по сравнению с положением пятен «свидетелей» (веществ, присутствие которых в смеси предполагается). На рис. 23.6 приведен пример разделения аминокислот, значительно отличающихся по коэффициенту удерживания R_f .

Как видно из рисунка, согласно соотношению с пятнами «свидетелей», в исследуемой смеси присутствуют глицин, аланин и лизин.

компонента, содержание компонента, соответствующего x -му пикну можно рассчитать по формуле:

$$x, \% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} 100. \quad (23.16)$$

§ 23.5. ПЛОСКОСТНАЯ, ИОНООБМЕННАЯ И ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЯ

В фармации и биологических исследованиях наиболее широкое применение нашли бумажная, тонкослойная, ионообменная хроматография и гель-хроматография.

Плоскостная хроматография

Хроматографический метод, в котором в качестве неподвижной фазы используют либо бумагу, либо тонкий слой сорбента, нанесенный на пластинку, называют плоскостной хроматографией. Различают бумажную хроматографию и тонкослойную хроматографию (ТСХ).

Техника выполнения плоскостной хроматографии состоит в следующем. На одну сторону небольшой стеклянной, пластмассовой или металлической пластинки или на лист специальной хроматографической бумаги наносят тонкий слой сорбента, затем пластинку сушат. На такой слой сорбента на стартовую линию (линию, параллельную нижнему срезу пластинки) наносят пробы вещества и их смесей. Полученные пятна высушивают и погружают нижний край пластинки в растворитель. По мере продвижения жидкости по сорбенту происходит разделение смеси. Зоны отдельных компонентов располагаются согласно их коэффициентам распределения.

В плоскостном варианте хроматографии в качестве характеристики удерживания используют относительную скорость передвижения R_f хроматографической зоны, определяемую отношением расстояния l_f пройденного зоной компонента, к расстоянию l , пройденному фронтом подвижной фазы за тот же промежуток времени (рис. 23.5).

$$R_f = \frac{l_f}{l}. \quad (23.17)$$

Для получения воспроизводимых результатов необходимо постоянство структуры, размера гранул, толщины слоя и влажности сорбента, поэтому рекомендовано на одну и ту же пластинку наносить

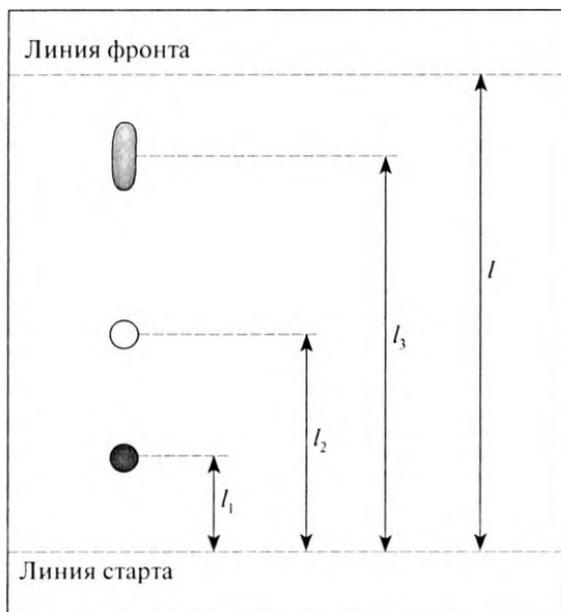


Рис. 23.5. Плоскостная хроматография

растворяемую смесь и индивидуальные вещества — «свидетели». В этом случае вместо величины R_f используют

$$R_s = \frac{R_f}{R_{\text{свидетеля}}}. \quad (23.18)$$

При изменении условий хроматографирования это отношение остается постоянным, поэтому для надежной идентификации веществ не обязательно каждый раз наносить каплю анализируемого раствора и надонов всех предполагаемых компонентов. Достаточно нанести рядом с анализируемым раствором только один «свидетель», если предварительно определено отношение R_s .

Широко используют бумажную хроматографию в биологических и медицинских анализах, качественно определяют наличие тех или иных компонентов по сравнению с положением пятен «свидетелей» (веществ, присутствие которых в смеси предполагается). На рис. 23.6 приведен пример разделения аминокислот, значительно отличающихся по коэффициенту удерживания R_f .

Как видно из рисунка, согласно соотношению с пятнами «свидетелей», в исследуемой смеси присутствуют глицин, аланин и лизин.

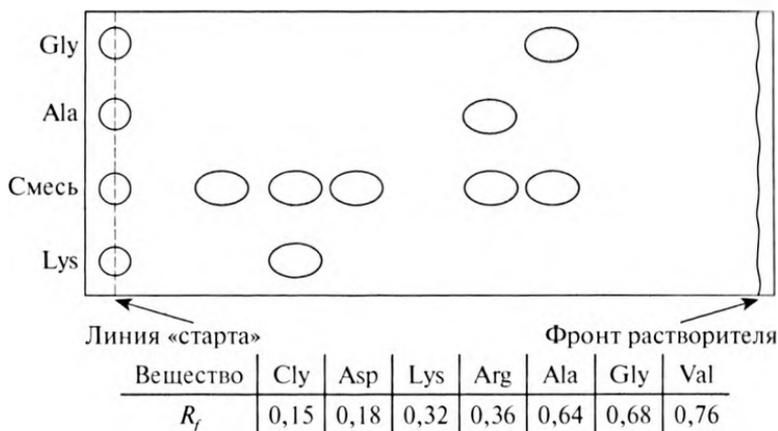


Рис. 23.6. Тонкослойная хроматограмма смеси аминокислот

Качественный анализ проводят по собственной, присущей данному веществу окраске или с помощью проявления бесцветных хроматограмм. Хроматограммы проявляют путем обработки их реактивами, образующими с определяемыми веществами окрашенные или флуоресцирующие соединения.

Количественное определение вещества в зонах хроматограмм проводят по размеру зоны, интенсивности окраски зоны или фотометрически. Совокупность всех методов можно разделить на две группы: методы, не требующие элюирования веществ, и методы, требующие вымывания (проявления).

К первой группе относится метод визуального сравнения, метод измерения площади пятна и метод измерения интенсивности окраски пятна; ко второй — методы микрохимического вымывания компонентов из пятен. Визуальные методы являются приближенными. Метод измерения площади пятна основан на использовании зависимости

$$S = a \lg c + b, \quad (23.19)$$

где S — площадь пятна после хроматографирования; c — концентрация; a , b — эмпирические константы.

При применении этого метода по стандартным растворам определяют зависимость $S - \lg c$ (градуировочный график), по которой, зная величину пятна определяемого вещества, находят концентрацию.

Более чувствительным методом количественного определения является метод измерения интенсивности окраски пятен. Он основан на

линейной зависимости между концентрацией вещества в растворе и интенсивностью окраски пятна.

Плоскостная хроматография предоставляет большие возможности для анализа и разделения веществ, поскольку и сорбент, и элюент могут варьировать в широких пределах. При этом коммерчески доступен ряд пластинок с различными сорбентами, что делает возможным быстрое и рутинное использование метода.

Пример.

Требуется с помощью тонкослойной хроматографии определить содержание дибутилфталата (ДФ) в пищевых продуктах. При исследовании стандартных образцов были получены результаты, представленные в табл. 23.1.

Решение.

Навеску капусты массой 100 г обработали этиловым спиртом, затем полученный экстракт упарили до 10,0 мл, 0,03 мл полученного раствора использовали для анализа методом тонкослойной хроматографии и получили пятно площадью 12,00 мм². Для определения концентрации ДФ в капусте (мг/кг) построили градуировочный график в координатах $S - \lg c$ (рис. 23.7).

Таблица 23.1. Результаты хроматографирования

| Концентрация дибутилфталата, мкг/0,03 мл | 2,5 | 5 | 7,5 | 17,5 |
|--|------|-------|-------|-------|
| Площадь пятна, мм ² | 6,87 | 10,89 | 13,00 | 18,00 |

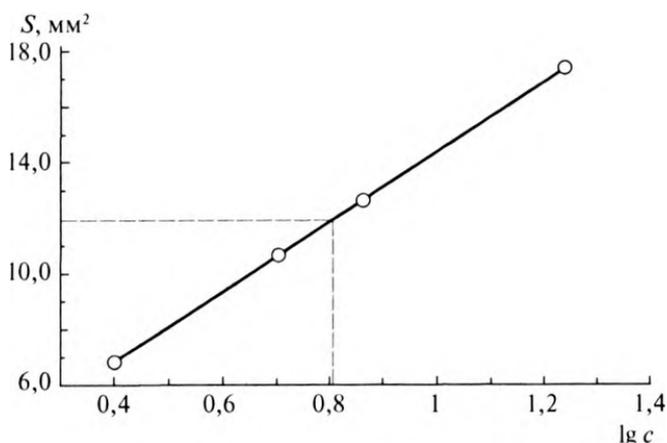


Рис. 23.7. Градуировочный график

По графику находим $\lg c = 0,805$. Отсюда $c = 10^{0,805} = 6,4$ мкг/0,03 мл.
Рассчитаем массу ДБФ в 100 г капусты из пропорции:

$$\begin{array}{rcl} 0,03 \text{ мл} & & 6,4 \text{ мкг} \\ 10,00 \text{ мл} & & x \end{array}$$

$x = 2130$ мкг. Следовательно, в 1 кг капусты содержится 21 300 мкг ДБФ. Найдем концентрацию в капусте ДБФ:

$$c = 21\,300/1000 = 21,3 \text{ мг/кг.}$$

Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основана на явлении обмена ионов между набухшим ионитом и раствором. Первичные процессы адсорбции подчиняются уравнению ионного обмена Никольского (22.31). 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.

Неорганические соединения разделяют 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 алифатические или ароматические аминогруппы различной степени замещенности. Государственная фармакопея рекомендует в качестве сильноосновных анионитов АВ-16, АВ-17 (используют для

раствора. Для ионообменной хроматографии белков можно применять различные целлюлозоиониты: анионит диэтиламиноцеллюлозу (ДЭАЭЦ) и катионит карбоксиметилцеллюлозу (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 применяют данный метод при разделении органических и биологических объектов: четвертичных аммониевых оснований, аминов, аминокислот, белков, физиологических жидкостей, антибиотиков, витаминов, нуклеиновых кислот.

Гель-хроматография

Гель-хроматографию (гель-фильтрационная, гель-проникающая, молекулярно-ситовая) применяют 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 различного диаметра. В набухом геле различают два типа жидкой фазы: одна — внутри гранул геля, другая — окружающая гранулы, то есть 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:

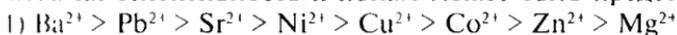
- ▶ мягкие гели, имеющие небольшое число поперечных связей и увеличивающих свой объем при набухании в несколько раз;

¹ Гели ВМС достаточно сильно сжимаются в колонках при небольших давлениях, поэтому часто в качестве носителя используют ненабухающие неорганические материалы, например, цеолиты, имеющие постоянные и точно известные размеры пор, а также силикагели и макропористые стекла.

разделения соединений кислотного характера в виде анионов), в качестве слабоосновных — АН-2Ф, ТМ.

Требуемой основности или кислотности ионитов достигают путем предварительной обработки их соответствующими буферными растворами. Как правило, перед началом процесса ионит переводят в H^+ или OH^- -форму.

Согласно закономерностям ионного обмена (см. § 22.6) сродство ионита к иону пропорционально заряду иона и обратно пропорционально радиусу гидратированного иона. Для сильно диссоциированных ионов их селективность к ионам может быть представлена рядами:



При хроматографировании смеси ионов B и C , имеющих большое сродство к иониту, их разделение выражают фактором разделения

$$\frac{D_d(B)}{D_d(C)}, \quad (23.20)$$

где $D_d(B)$ и $D_d(C)$ — коэффициенты распределения ионов B и C 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 ионита или добавляя комплексообразующие соединения. Так, например, при разделении катионов Cu^{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 pH раствора и солевого фона (особенно в случае слабых электролитов), важным фактором является подбор состава

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*, основанный на способности некоторых биологических субстратов избирательно взаимодействовать с определенными веществами, например, антигена с антителом, гормона с рецептором и другими, благодаря чему возможна их эффективная очистка. Государственная фармакопея включает также метод *электрофореза* для разделения смесей заряженных частиц, теоретические основы которого будут рассмотрены в главе 27 (см. § 27.5).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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. На чем основана гель-хроматография и для разделения каких веществ ее используют?
5. Приведите примеры применения хроматографических методов в фармации.
6. Требуется с помощью бумажной хроматографии определить содержание никеля в растворе. С этой целью воспользовались бумагой, пропитанной раствором диметилглиоксима и стандартными растворами. Приготовили три стандартных раствора. Для их приготовления навеску $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массой 0,2480 г растворили в мерной колбе на 50 мл, затем из этой колбы взяли 5,0; 10,0; 20,0 мл и разбавили в колбах на 50 мл. Исследуемый раствор также разбавили в мерной колбе на 50 мл. Постройте калибровочный график в координатах высота пика — концентрация никеля и определите содержание никеля (мг) в исследуемом растворе, если высоты пиков стандартных растворов равны 25,5; 37,5 и 61,3 мм соответственно. Высота пика от исследуемого раствора — 49,0 мм.

Ответ: 18,45 мг.

- ▶ полужесткие гели, набухающие в 1,1–1,8 раза;
- ▶ жесткие гели, не набухающие 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, моносекты), агарозные (полисахариды из агар-агара) и полиакриламидные гели. Для органических растворов используют макропористые неполимерные 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_p). Самые маленькие молекулы, способные проникать в поры всех размеров, выходят из колонки последними с общим объемом растворителя (элюента), равным сумме $V_0 + V_p$. Молекулы промежуточного размера, способные проникать только в некоторые поры, выходят в промежуточном объеме, называемом удерживаемым объемом V_R :

$$V_R = V_0 + DV_p, \quad (23.21)$$

где D — коэффициент распределения, характеризующий доступность объема пор наполнителя для молекул данного размера. Непроникающие 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 пор¹), 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

¹ Так, сефадекс с индексом G-75 имеет размер пор, позволяющий проникать в гранулы белкам с молекулярным весом до 75 000.



Раздел 7

**КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ
ВЕЩЕСТВА. ДИСПЕРСНЫЕ
СИСТЕМЫ**

Дисперсными называют системы, состоящие из многих малых частей, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде. К дисперсным системам относят также капиллярно-пористые материалы (почвы, горные породы, прессованные порошки, адсорбенты и др.) и двумерно-протяженные системы типа пленок, поверхностных слоев на границах фаз и клеточных мембран.

Для дисперсных систем характерны 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 понятие «коллоидная система». К собственно коллоидным системам относят дисперсные системы с наиболее высокой степенью раздробленности вещества дисперсной фазы. Однако коллоидная химия изучает объекты и с более крупными частицами, куда относятся многие реальные системы, имеющие большое практическое значение (эмульсии, суспензии, аэрозоли, порошки и т.д.).

Существенный запас свободной поверхностной энергии в дисперсных системах не только приводит к адсорбционным процессам, но и придает таким системам лабильность, в результате чего наблюдаются процессы коагуляции и образования макроструктур (гелей, студней); наличие заряда при высокой площади границы раздела фаз делает значимыми электроповерхностные явления.

Глава 24

ПРИРОДА И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 24.1. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ НАУКИ О КОЛЛОИДАХ

В середине XIX в. 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 40-х годов стали появляться статьи, в которых рассматривали 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, желатин, как особые тела, состоящие из больших сложных частиц. Томас Грэм, считающийся основоположником коллоидной химии, предложил для упомянутых выше веществ (1861) ввести термины «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 ($NaCl$, сахара). 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: твёрдые коллоиды и золи.

С изобретением ультрамикроскопа в начале XX в. стало возможным определить размеры зольей, зависящие от метода их приготовления. Тогда же Фрейндлихом (1909) было подчеркнуто значение больших поверхностей раздела и поверхностной энергии в коллоидных системах, особенно в отношении процесса адсорбции. В связи с этим следует упомянуть ведущую роль работ Гиббса в развитии теоретических основ поверхностных явлений.

Бурное развитие коллоидной химии в XX в. 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 др.

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 ($1-10 \cdot 10^{-9}$ м) — частиц, пленок и т.д. Широкое применение получают микроэмульсии, разрабатываются все новые ПАВ, которые используют преимущественно в варианте смесей, зачастую с ВМС и белками. Все большее значение играют методы и объекты коллоидной химии в медицине, биологии и фармации, 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 в. 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 золей и полимерных систем), Н.Н. Жукова, С.С. Воюцкого, Б.В. Дерягина и многих других выдающихся российских ученых.

§ 24.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ (ДИСПЕРСНОСТИ)

Основной характеристикой дисперсной системы, характеризующей ее раздробленность, является *дисперсность* D , представляющая собой величину, обратную размеру частицы:

$$D = 1/a, \quad (24.1)$$

где a — размер частицы (диаметр или длина ребра), м^{-1} .

Другой характеристикой степени раздробленности служит величина удельной поверхности $S_{\text{уд}}$. Удельная поверхность определяется как поверхность S , приходящаяся на единицу массы m или единицу объема V дисперсной фазы:

$$S_{\text{уд}} = S/m \text{ или } S_{\text{уд}} = S/V. \quad (24.2)$$

Она представляет собой поверхность частиц, общая масса которых равна 1 кг или общий объем которых составляет 1 м^3 .

В первом случае размерность удельной поверхности $\text{м}^2/\text{кг}$, во втором — совпадает с размерностью дисперсности (м^{-1}). Отсюда следует, что $S_{\text{уд}}$ и D связаны между собой прямо пропорциональной зависимостью:

$$S_{\text{уд}} = KD, \quad (24.3)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Частицы дисперсной фазы обладают разными размерами, поэтому коэффициент K в случае полидисперсной системы определить

затруднительно. Для монодисперсной системы справедливо соотношение:

$$S_{\text{уд}} = 6/\rho d \text{ или } S_{\text{уд}} = 6/\rho l, \quad (24.4)$$

где ρ — плотность вещества дисперсной фазы; d — диаметр сферической частицы или l — длина ребра кубической частицы; $S_{\text{уд}}$ выражена в м²/кг.

Так, у куска графита массой 1 кг (при плотности $2 \cdot 10^3$ кг/м³) поверхность составляет $\approx 0,04$ м². При дроблении его до частиц размером 1 мм поверхность увеличивается до 3 м², дальнейшее дробление до размеров 1 мкм 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 табл. 24.1.

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 $10^{-8} \cdot 10^{-8}$ 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 — зелей и более грубодисперсных систем — эмульсий, взвесей эритроцитов, некоторых микроорганизмов и др. К нитевидным (фибриллярным) системам относятся природные, синтетические и асбестовые волокна, нервные клетки, мышечные волокна.

из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном, поэтому в принципе возможно существование десяти типов дисперсных систем. Однако, поскольку необходимым условием образования дисперсной системы является ограниченная растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде, систему типа

Таблица 24.2. Основные типы дисперсных систем

| Дисперсная фаза | Дисперсионная 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, кеерогели | 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 |

Таблица 24.1. Свойства дисперсных систем разных типов

| Грубодисперсные и микрогетерогенные системы | Ультрамикрoгетерогенные 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 |

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, то есть 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 и в участии в жизнедеятельности организма.

§ 24.3. КЛАССИФИКАЦИЯ ПО АГРЕГАТНОМУ СОСТОЯНИЮ ФАЗ

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каждая

кислоты) или за счет срашивания кристалликов в процессе взаимной агрегации и кристаллизации новой фазы (кристаллизационные структуры). Такие структурированные системы принципиально отличаются от конгломерационных по реологическим свойствам, проявляя все признаки твердого тела.

§ 24.5. 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 $\chi\upsilon\omega$ — растворяю и $\phi\acute{\iota}\lambda\zeta$ — любящий; а термин «лиофобный» — от $\chi\upsilon\omega$ — растворяю и $\phi\omicron\beta\omicron\varsigma$ — страх, то есть любящие растворение 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. § 21.1) компенсируется уменьшением энтальпии системы ($\Delta H_v < 0$) при образовании объемных сольватных оболочек и ростом энтропии ($\Delta S_v > 0$) за счет поступательного движения образовавшихся частиц. В результате свободная энергия Гиббса лиофильной системы уменьшается ($\Delta G < 0$).

ни газ, как правило, не включают в рассмотрение, так как она является гомогенной молекулярной и не имеет границы раздела фаз¹.

Сокращенно тип дисперсной системы по данной классификации записывают в виде дроби: агрегатное состояние дисперсной фазы в числителе, дисперсионной среды — в знаменателе (табл. 24.2).

Высокодисперсные системы носят название *золи* (от лат. *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 Т/Ж носят название *суспензии*, типа Ж/Ж — *эмульсии*, типа Т/Г — *порошки и пыли*.

§ 24.4. 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

¹ Однако возможны системы с флуктуацией плотности газа, как это наблюдается в атмосфере Земли.

комплексом организма, в котором на фоне истинных растворов присутствуют молекулярных соединений (электролитов, аминокислот) присутствуют ВМС (белки, гормоны), микрогетерогенные системы в виде коллоидов (фосфатов кальция, билирубина, холестерина), газовые эмульсии (кислорода, азота, диоксида углерода), суспензии форменных элементов крови (эритроциты, тромбоциты, лейкоциты), а также дисперсные системы, содержащие гены, вирусы, микроорганизмы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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.
6. В коллоидном растворе серебра каждая частица имеет форму куба с длиной ребра $8 \cdot 10^{-6}$ см; плотность серебра — $10,5$ г/см³. Вычислить: а) сколько коллоидных частиц получается при раздроблении $0,3$ г серебра; б) чему равна общая площадь поверхности всех частиц серебра.

Ответ: число частиц $N = 56 \cdot 10^{12}$, общая площадь $S = 2,15$ м².

Примерами лиофильных систем могут служить дисперсии некоторых тип, мицеллярные растворы (ПАВ), растворы 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 зелей 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, сульфидов ряда металлов и т.п. Гидрофобные золи являются основным классом коллоидных систем, у которых ярко выражена гетерогенность, высокая дисперсность и термодинамическая неустойчивость.

§ 24.6. РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные и высокополимерные соединения 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 диспергируют 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.

В природе одновременно сосуществуют различные виды дисперсных систем. Например, кровь является сложнейшим биологическим

Глава 25

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 25.1. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем можно исследовать, наблюдая броуновское движение, диффузию и осмос. По молекулярно-кинетическим свойствам можно определить такие характеристики, как размер, масса и концентрация частиц дисперсной фазы.

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. 25.1). 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 статистически всегда возможно, что за определенный интервал времени число ударов молекул или их интенсивность с одной стороны будет больше, чем с другой, в результате чего результирующая сила вызовет смещение частицы. При наблюдении под микроскопом отмечают не движение частиц в трехмерном пространстве, а проекцию их смещения на плоскость (ось X)

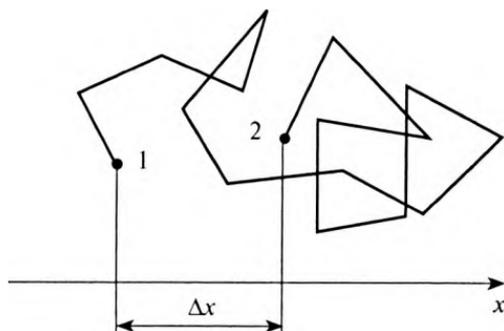


Рис. 25.1. Схема проекции смещения частиц на ось X

за какое-то время (см. рис. 25.1). Смещением или сдвигом называют расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траектории. Из-за равновероятных смещений в разные стороны среднее арифметическое значение сдвигов может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину всех смещений без учета направления движения:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}}, \quad (25.1)$$

где n — число смещений (число отрезков ломаной линии); $\overline{\Delta x_i}$ — отдельные проекции смещения частиц на ось x . Согласно статистической теории броуновского движения, созданной А. Эйнштейном и М. Смолуховским в 1905–1906 гг. на основании постулата о совершенной хаотичности движения, для сферических частиц среднее значение квадрата смещения $\overline{\Delta x^2}$ за время t равно:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_A} t, \quad (25.2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; η — вязкость среды; r — радиус частиц; N_A — постоянная Авогадро; t — время.

Уравнение Эйнштейна–Смолуховского (25.2) подтверждает, 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.

Следует особо отметить, что все молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем в данном разделе рассмотрены только для случая, когда частицы дисперсной фазы имеют строго сферическую наименьшую форму.

Что касается растворов ВМС (см. гл. 32), то в них броуновское движение осложнено наличием в молекулах свободно вращающихся углеродных связей, поэтому различают макроброуновское движение всей молекулы в целом и микроброуновское движение отдельных частей (сегментов). Данный фактор вносит существенные поправки в формулы (25.2) и (25.5).

§ 25.2. ДИФFUЗИЯ

Диффузией называют выравнивание концентраций или установление 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 есть 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. 25.2 представлена схема процесса диффузии и изменение концентрационных профилей при перемещении частиц из объема с исходной концентрацией c (рис. 25.2, 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 AB . По окончании определенного времени (рис. 25.2, 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 (см. гл. 3).

Количественно диффузия описывается законами Фика (см. § 19.10), согласно которым

$$\frac{dm}{dt} = DS \left(-\frac{dc}{dx} \right), \quad (25.3)$$

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 (25.3), если принять S и dc/dx равными единице. Тогда

$$D = \frac{dm}{dt}, \quad (25.4)$$

откуда следует, что коэффициент диффузии равен количеству вещества, переносимого через единицу площади за единицу времени при

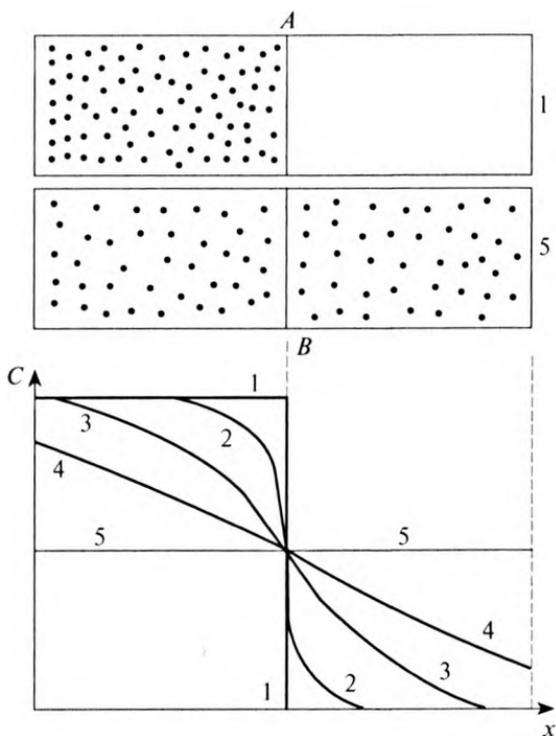


Рис. 25.2. Изменение концентрационных профилей за время от $t = 0$ (1) до $t = \infty$ (5)

в начальном градиенте концентрации dc/dx . Коэффициент диффузии D (м²/с) является количественной мерой диффузии в стандартных условиях, он пропорционален температуре и подвижности частиц в данной среде. Для сферических частиц справедливо уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (25.5)$$

где r — радиус сферической частицы; η — вязкость среды.

Уравнение Эйнштейна (25.5) 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 (25.5) радиус молекулы, можно вычислить молекулярную массу вещества по формуле:

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A, \quad (25.6)$$

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 (25.3) 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 (25.2) и (25.5) получаем:

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt. \quad (25.7)$$

Уравнение (25.7) особенно важно для оценки скорости движения фронта диффундирующего вещества. Ориентировочно время прохождения фронтом пути l (соответствующего Δx) определяется как $t \approx l^2/2D$.

Порядок значений D составляет 10^{-9} м²/с для обычных молекул и ионов и 10^{-11} – 10^{-13} м²/с для коллоидных частиц, то есть отличается на 2–4 порядка. Так, при 20 °С 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, характеризуемых 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 являются причиной того, что в коллоидно-дисперсных системах процессы диффузии и осмоса, обусловленные тепловым движением, долгое время не были обнаружены.

§ 25.3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Явление осмоса (см. § 7.1) 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, то есть обусловлен молекулярно-кинетическими свойствами системы.

Равновесное осмотическое давление для идеальных растворов рассчитывают на основании закона Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT, \quad (25.8)$$

где c — молярная концентрация.

Из уравнения (25.8) 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:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT. \quad (25.9)$$

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 (24.8)] 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 полупроницаемой 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 °С. 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 около 2,5–4,0 кПа и не превышает 0,5% 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, то есть увеличению количества структурных единиц в очаге и повышению в нем онкотического и осмотического давления; таким образом, в очаге увеличивается объем жидкости. Использование гипертонических раство-

Расчеты по уравнению (25.8) показывают, что для одномолярного раствора неэлектролита при $T = 293 \text{ К}$ $\pi = 2,27 \text{ МПа}$ (22,4 атм). Какие 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 $V = \pi d^3/6 \approx 0,5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$, а масса (при плотности золота $\rho = 20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) $m_{\text{част}} = \rho \cdot V = 1 \cdot 10^{-20} \text{ кг}$. 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 (25.9) 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 этого, 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 . Наличие электролита в среде золя или раствора ВМС также создает затруднения, связанные с возникновением мембранного равновесия Доннана (см. § 32.6).

И еще одно обстоятельство препятствует использованию осмотических измерений для характеристики зелей. 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 (25.9), можно показать, что при одинаковой массовой концентрации частиц золь с разным размером частиц соотношение осмотических давлений подчиняется уравнению:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{d_2^3}{d_1^3}. \quad (25.10)$$

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

$$F_{\text{сед}} = v(\rho - \rho_0)g = 4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)g. \quad (25.12)$$

При движении частиц возникает сопротивление со стороны среды в виде силы трения, пропорциональной скорости движения частиц. Для сферических частиц сила трения $F_{\text{тр}}$ представлена в виде закона Стокса

$$F_{\text{тр}} = 6\pi\eta ru, \quad (25.13)$$

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 рассчитывается из условия $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$; приравняв уравнения (25.12) и (25.13), получаем уравнение для скорости оседания сферических частиц:

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}. \quad (25.14)$$

Относительно радиуса частицы уравнение (25.14) принимает вид:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} = K\sqrt{u}, \quad (25.15)$$

где

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2g(\rho - \rho_0)}}.$$

Для частиц произвольной формы уравнение (25.15) дает эквивалентный радиус (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью). Уравнение (25.15) 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 (25.14) 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

ров (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 молекулярно-кинетическими 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*.

§ 25.4. 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 $F_{\text{сед}}$, равна:

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = mg - m_0 g = v\rho g - v\rho_0 g = v(\rho - \rho_0)g, \quad (25.11)$$

где m и m_0 — масса частицы и вытесненной ей среды; ρ и ρ_0 — плотности вещества частицы и среды; v — объем частицы; g — ускорение

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*, характеризуемое неоднородным распределением частиц по высоте. В суспензиях седиментационно-диффузионное равновесие реализуется для частиц размером не более 10^{-7} м, то есть 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):

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N_A(\rho - \rho_0)}{RT\rho}, \quad (25.17)$$

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 — $h_{1/2}$), составляет около 5 км, в то время как для частиц микронного размера в жидкой среде не превышает несколько десятков микрон, что чрезвычайно затрудняет использование формулы (25.17). С другой стороны, для растворов полимеров (в частности, белков) характеристическая высота может быть достаточно большой (при $M \approx 40\,000$, $\rho = 1300$ кг/м³, $h_{1/2} = 20$ м). В этом случае в сосудах небольшой высоты концентрация практически не изменяется по высоте. Для эффективного распределения концентрации по высоте используют исследова-

¹ Изучение седиментационно-диффузионного равновесия монодисперсной суспензии гуммигута позволило Перрену впервые рассчитать число Авогадро N_A .

через константу седиментации S , величина которой определяется как отношение скорости оседания к ускорению свободного падения $S = u/g$, или согласно уравнению (25.14):

$$S = \frac{u}{g} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}. \quad (25.16)$$

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 $325 \text{ МСв} = 3,25 \cdot 10^{-5} \text{ с}$, в воздухе $\approx 10^{-3} \text{ с}$. 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 (25.15) 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. 25.1 представлены данные оседания монодисперсных частиц кварца в воде на высоту 10^{-1} м (1 см).

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 (25.3). Анализом уравнений (25.3)–(25.5) и (25.14) можно показать, что характер поведения частиц в дисперсных системах определяется их размером и разностью плотностей частиц и среды. Чем больше разность плотностей и больше

Таблица 25.1. 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 | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $3,6 \cdot 10^{-6}$ | $3,6 \cdot 10^{-8}$ | $3,6 \cdot 10^{-10}$ | $3,6 \cdot 10^{-12}$ |
| Время оседания частиц на 1 см | 28 с | 46,5 мин | 77,5 ч | 323 дня | 89 лет |

В-третьих, для седиментационного анализа следует подбирать жесткость, смачивающую данную твердую поверхность, или добавлять стабилизирующие вещества, повышающее смачивание. Данное требование связано с тем, что необходимо отсутствие скольжения между оседающей частицей и средой, обусловленное полной смачиваемостью поверхности частиц. На седиментацию может влиять сольватация — это особенно существенно, когда толщина сольватных слоев сопоставима 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 седиментации, то есть размеры частиц должны в течение опыта оставаться постоянными.

Реальные дисперсные системы чрезвычайно редко бывают монодисперсными. Как правило, частицы неоднородны по размерам, и в задачу седиментационного анализа входит определение *распределения частиц по размерам*, то есть относительного содержания различных фракций в полидисперсной системе. *Фракцией* называют совокупность частиц, имеющих размеры, лежащие в определенных интервалах, например фракция 1–5, 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;
- ▶ электрофотоседиментометрию, основанную на изменении интенсивности пучка света, проходящего через столб суспензии;
- ▶ седиментометрию 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

ние седиментационного равновесия полимеров в центробежном поле, то есть увеличивают седиментацию с помощью *центрифуги*.

Для седиментации ультрамикрорегерогенных систем русским исследователем А. В. Думанским в 1912 г. было предложено использовать нецентриробежное поле, позднее шведский ученый Сведберг разработал ультрацентрифугу для подобных измерений. Скорость седиментации в нецентриробежном 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 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:

$$M = \frac{2RT\rho \ln \frac{c_1}{c_2}}{\omega^2(\rho - \rho_0)(l_2^2 - l_1^2)}, \quad (25.18)$$

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 (25.14) и (25.15). Во-первых, должна быть обеспечена достаточно низкая концентрация частиц дисперсной фазы, то есть седиментация должна изучаться в разбавленных системах (не более 1–2%), где не наблюдаются столкновения и взаимное влияние частиц. Во-вторых, существуют 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} м¹.

¹ В ультрацентрифугах определяемая область дисперсности расширяется до 10^{-8} м.

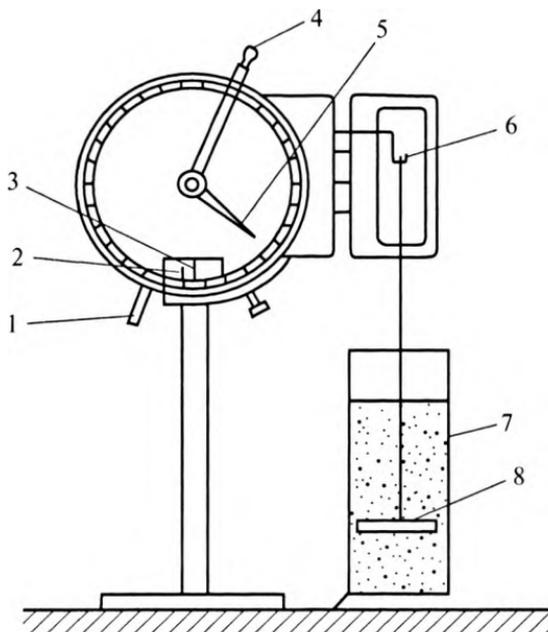


Рис. 25.3. Схема торсионных весов: 1 — арретир; 2 — стрелка весов; 3 — шкала; 4 — рычаг уравнивания; 5 — стрелка циферблата; 6 — крючок для чашки; 7 — стеклянный цилиндр; 8 — чашка

и 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 играть различные приборы: от упругих стеклянных стержней (весы Фигурновского) до приборов с электронной системой регистрации и вписи кинетического хода процесса. В лабораторной практике до настоящего времени широко используют торсионные весы (рис. 25.3). 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. 25.4). Скорость накопления осадка является величиной постоянной и определяется как dm/dt , что соответствует тангенсу угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$ на рис. 25.4. По прошествии времени t_1 масса осадка на чашке перестает расти. Метод позволяет определить линейную скорость оседания частиц данного размера как $u = H/t_1$

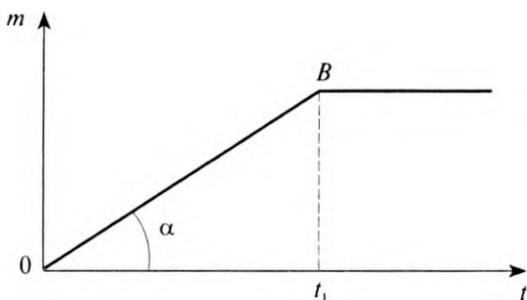


Рис. 25.4. Кривая седиментации монодисперсной системы

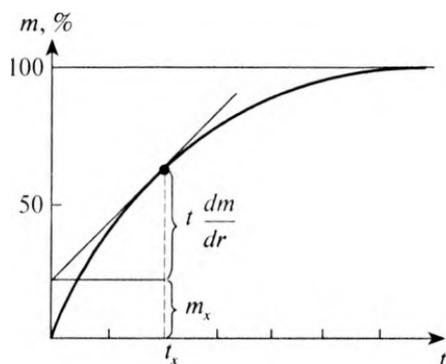


Рис. 25.5. Кривая седиментации полидисперсной суспензии: m_x — масса частиц, полностью выпавших к моменту времени t_x

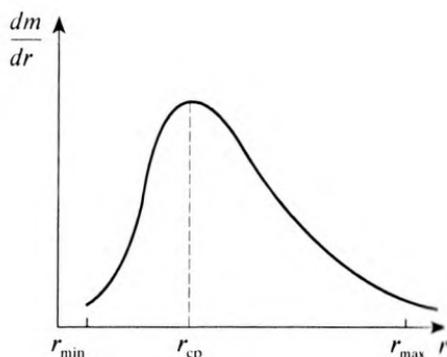


Рис. 25.6. Дифференциальная кривая распределения частиц по радиусам

и по уравнению (25.15) рассчитать радиус (или эквивалентный радиус) частиц:

$$r = \sqrt{K \frac{H}{t_1}}. \quad (25.19)$$

Для полидисперсной системы характерен первоначальный резкий рост массы осадка, так как прежде всего оседают наиболее тяжелые частицы, затем все более мелкие. Кривая седиментации, то есть зависимость массы осевшего осадка от времени (рис. 25.5), 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 системы можно определить долю каждой фракции в осадке на чашке и рассчитать кривую распределения частиц по размерам для данной суспензии (рис. 25.6).

Седиментометрический анализ кинетически устойчивых систем (коллоидов, 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 точнейшей 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% 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 preparative разделения и выделения фракций с различными свойствами, в том числе вирусом, белков, нуклеиновых кислот.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 центробежном поле.
8. Какими методами можно изучать полидисперсность коллоидных систем? Каким образом строят кривые распределения? В чем их значение?
9. Определить радиус частиц яичного альбумина, находящихся в поле при 293 К, если коэффициент диффузии $D = 7,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а вязкость воды составляет $1,003 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Ответ: радиус частиц яичного альбумина 2,75 нм.

10. Вычислить по среднеквадратичному сдвигу Δ частиц гуммигумми постоянную Авогадро, если радиус частиц 0,212 мкм, а за время 1 мин частица переместилась на 10,65 мкм при 17 °С. Вязкость среды $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Ответ: по приведенным данным $N_A = 6,4 \cdot 10^{23}$.

Глава 26

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 26.1. ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Особые оптические свойства дисперсных систем обусловлены дисперсностью и гетерогенностью. На оптические свойства таких систем существенно влияют структура, размер и форма частиц, что позволяет исследовать их свойства 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*.

§ 26.2. РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Рассеяние света свойственно любой среде, но наиболее интенсивное светорассеяние происходит, если свет проходит через дисперсную систему, состоящую из частиц размерами меньше длины волны падающего света и удаленными друг от друга на расстояния, также значительно превосходящие длину волны. В этом случае наблюдается

дифракция, то есть 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 ультрамикрорегетерогенным, 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, специфическое 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 отмечается равномерное свечение освещенного участка, иногда с небольшим расширением на выходе (конус Тиндаля). При наличии отдельных блесток 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 частицы 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. 26.1).

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

2. Светорассеяние обратно пропорционально λ^4 . Таким образом, в видимой части спектра наиболее сильно рассеиваются короткие волны — синие и фиолетовые, наименее — желто-красные. Этим объясняются голубоватая окраска многих бесцветных зольей 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 Рэлея показывает также, что его применение ограничивается условием $2\pi r/\lambda < 0,3$ (или $r < \lambda/20$), поэтому в видимой части спектра максимальное светорассеяние происходит в системах с размером частиц $r < (2-4) \cdot 10^{-8}$ м, что соответствует коллоидной дисперсности (рис. 26.2). С ростом размеров частиц интенсивность рассеянного света становится обратно пропорциональной λ 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). При этом из уравнения Рэлея 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 зольей металлов

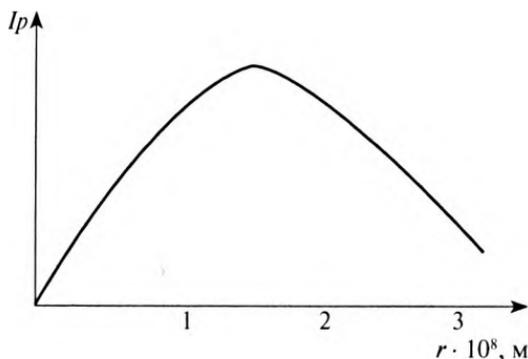


Рис. 26.2. Зависимость светорассеяния от размеров частиц белого пигмента сульфида цинка

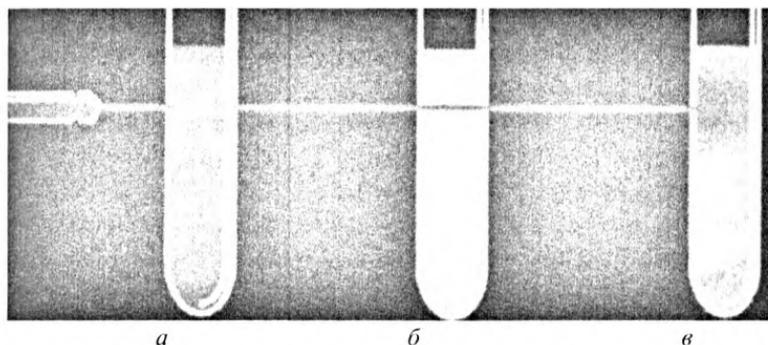


Рис. 26.1. Иллюстрация конуса Тиндаля: *a* — истинный раствор; *b* — золь; *v* — суспензия

инноли являются источниками излучения света, и если среда однородна, то свет, излучаемый всеми диполями, вследствие интерференции распространяется только в первоначальном направлении, то есть не рассеивается. 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 ν и интенсивности падающего света I_0 . Уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$I_p = I_0 24\pi^3 \left[\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right]^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4} = I_0 K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}. \quad (26.1)$$

Уравнение Рэлея лежит в основе оптических методов исследования коллоидных систем по светорассеянию. При анализе данного уравнения можно показать следующее.

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.

ввиду сильного поглощения ими света уравнение (26.1) неприменимо¹.

1. Интенсивность рассеянного света пропорциональна количеству частиц или их концентрации при условии постоянства размера частиц, что широко используют при анализе исчезающе малых количеств веществ (например, растворов белков).

Уравнение Рэлея позволяет определить по экспериментальным данным размеры частиц, то есть их объем V и радиус r , если известна концентрация частиц v . Может быть решена также обратная задача — при известных r и V определяют концентрацию v . При практических измерениях следует также учитывать, что коллоидные системы должны быть очень разбавленными и состоять из отдельных частиц во избежание их взаимного влияния, при котором степень поляризации рассеянного света существенно отклоняется от теоретического значения. Исследование светорассеяния применяют и для определения молекулярной массы коллоидных ПАВ. Интенсивность рассеянного света измеряют методами *нефелометрии* и *турбидиметрии*. На явлении светорассеяния основан метод *ультрамикроскопии*.

§ 26.3. 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).

¹ Общая теория светорассеяния была позднее создана Г. Ми (1908). Данная теория, в частности, учитывает, что максимум светорассеяния зависит от соотношения r/λ (наблюдается при радиусах частиц от $1/4$ до $1/3\lambda$) и применима также к окрашенным дисперсиям и проводящим электрический ток.

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 :

$$I_n = I_0 \cdot 10^{-(\epsilon_\lambda + A)cl}, \quad (26.2)$$

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 золь 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 золь, 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 .

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 мкм можно исследовать визуально, измеряя размеры с помощью различных приспособлений типа микроциркуля. Для характеристики систем с дисперсностью 0,5–5,0 мкм применяют *ситовой анализ* (в случае порошков), используют лупы и т.д. Системы с дисперсностью от 0,5 мкм и менее попадают в пределы применения *световой микроскопии*. Нижний предел применения световой микроскопии определяется уравнением:

$$d = \frac{k\lambda}{n \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (26.1)$$

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 световой микроскопии 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) позволяют 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.

¹ Апертура — угол, образованный крайними лучами, падающими от объекта в объектив.

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, что представляют в виде спектра поглощения, являющегося специфической качественной характеристикой раствора.

§ 26.4. 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.

§ 26.5. 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

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.

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:

$$m = 4/3\pi r^3 \rho n, \text{ или } r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n\rho}}; \quad (26.4)$$

$$m = l^3 \rho n, \text{ или } l = \sqrt[3]{\frac{m}{n\rho}}. \quad (26.5)$$

При анализе суспензий или порошков микроскопическим методом препараты должны отвечать следующим требованиям: 1) не содержать слишком большое число частиц, чтобы их контуры не накладывались; 2) 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. Зиденгоффом и Жигмонди ультрамикроскоп существенно расширил границы области, доступной прямому экспериментальному определению. Согласно оптической схеме лучи света не должны (рис. 26.3) 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, но возможны оценки косвенным путем.

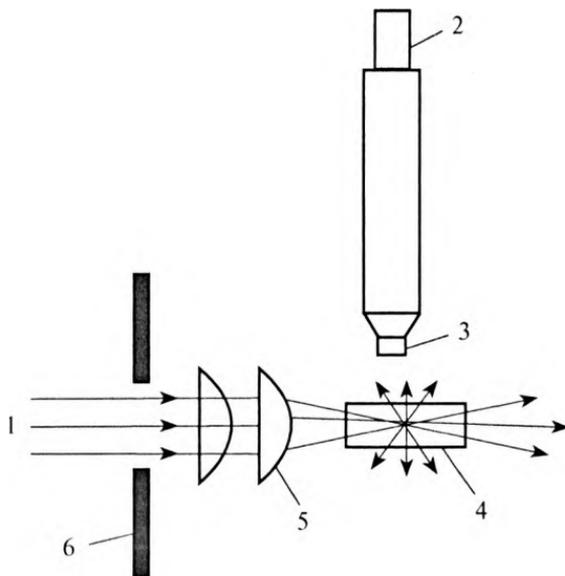


Рис. 26.3. Схема освещения объекта в ультрамикроскопе: 1 — лучи от источника света; 2 — окуляр; 3 — объектив; 4 — кювета с золей; 5 — линза; 6 — щелевая диафрагма

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_5) или пластинчатую [золь $Fe(OH)_3$] форму. 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 Рэля (26.1) 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 гидрозолей. На рис. 26.3 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 концентрации частиц, а также плотность дисперсной фазы ρ , расчет объема одной частицы V и размеры r и l проводят по формулам:

$$V = \frac{c}{v\rho} = \frac{cV_0}{vn\rho}; \quad (26.6)$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}, \text{ или } l = \sqrt[3]{V}. \quad (26.7)$$

Определение изменения частичной концентрации во времени с помощью ультрамикроскопа является чрезвычайно эффективным методом для изучения *агрегативной устойчивости*.

Электронная микроскопия. Электронный микроскоп (рис. 26.4) позволяет наблюдать отдельные коллоидные частицы, крупные макромолекулы и их структуру.

Способность микроскопа давать раздельное изображение частичек оценивается разрешающей способностью, то есть наименьшим расстоянием 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

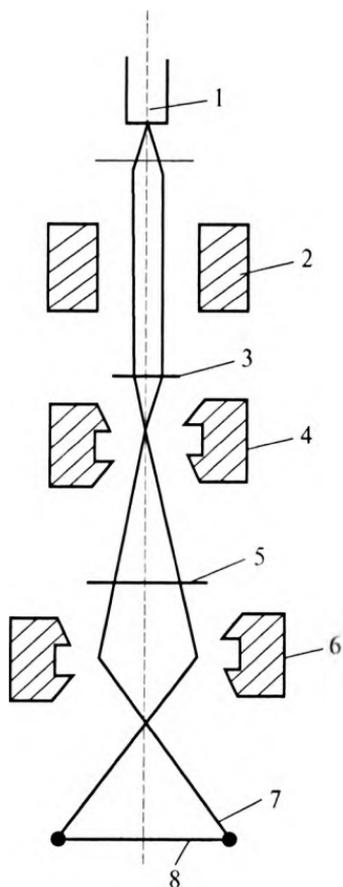


Рис. 26.4. Схема хода лучей в электронном микроскопе: 1 — электронная пушка; 2 — конденсорные линзы; 3 — объект изучения; 4 — линзы объектива; 5 — промежуточное изображение; 6 — линзы окуляра; 7 — конечное изображение; 8 — фотопластинка

измерениях; $c = \nu V$ — объемная концентрация дисперсной фазы. Согласно формуле (26.8) для двух золь с частицами одинаковой формы и размера отношение интенсивностей рассеянного света равно отношению концентраций частиц дисперсной фазы. При одинаковых

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 реплики применяют для исследования рельефа различных поверхностей, а также таких объектов, как кристаллы льда или гели, которые невозможно исследовать непосредственно в микроскопе. Существенным недостатком электронной микроскопии является невозможность наблюдения образца в динамических условиях, то есть в движении, так как препарат должен быть высушен или заменен репликой.

Нефелометрия. Нефелометрией называют оптический метод анализа, который заключается в измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой. Приборы, применяемые для светорассеяний, — нефелометры — позволяют наблюдать за интенсивностью рассеянного света на темном фоне при боковом освещении. Теоретической основой нефелометрии является уравнение Рэлея (26.1), поэтому нефелометрию применяют для анализа не проводящих, не поглощающих свет частиц при достаточно малых концентрациях дисперсной фазы в области рэлеевского рассеивания. Уравнению (26.1) придают форму:

$$I_p = I_0 k \nu V^2 = I_0 k c V, \quad (26.8)$$

где k — константа, включающая все параметры, принимаемые постоянными при

концентрациях зелей отношение интенсивностей рассеянного света равно отношению объемов частиц или кубов их диаметров:

$$\text{при } V = \text{const} \quad \frac{I_{p_1}}{I_{p_2}} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (26.9)$$

$$\text{при } c = \text{const} \quad \frac{I_{p_1}}{I_{p_2}} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3}. \quad (26.10)$$

Зная параметры одного из зелей (стандарт), определяют размер частиц или концентрацию исследуемого зеля. Для этих же целей могут быть использованы градуировочные кривые.

Метод нефелометрии, кроме всего прочего, широко применяют для определения молекулярной массы ВМС. Для этой цели уравнение (26.8) представляют в форме:

$$I_p = I_0 k c \frac{m}{\rho} = I_0 k \frac{M c}{N_A \rho}, \quad (26.11)$$

где M и ρ — молекулярная масса и плотность полимера соответственно; 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 закономерности рассеяния света подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера. Отношение интенсивности рассеянного и падающего света при одинаковой длине образца приближенно выражает мутность зеля $\tau = I_p/I_0$. Тогда интенсивность прошедшего света выражается в форме:

$$I_n = I_0 e^{-\tau l}, \quad \text{или} \quad \ln \frac{I_0}{I_n} = 2,3D = \tau l, \quad (26.12)$$

где D — оптическая плотность; l — толщина слоя системы. Анализируя связь мутности, а следовательно, и оптической плотности с величинами, входящими в уравнение Рэля (26.1), можно найти радиус частиц:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\tau\lambda^4}{4\pi cK}}. \quad (26.13)$$

Преимущество турбидиметрического метода состоит в простоте подготовки и проведения измерений, поскольку оптическую плотность

определяют на стандартных фотоколориметрах. 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 зелей, отличающихся сравнительно высокой мутностью.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 определения 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?
7. С помощью уравнения Рэлея сравнить интенсивность света, рассеянного двумя эмульсиями с равными размерами частиц и равными концентрациями. Показатель преломления воды принять $n_0 = 1,333$. Показатели преломления эмульсий: $n_1 = 1,524$, $n_2 = 1,376$.

Ответ: $I_{p1}/I_{p2} = 19$.

Глава 27

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЗАРЯД КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 27.1. ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ. ПОТЕНЦИАЛЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

В § 22.6 были рассмотрены пути образования 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 неизменным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое *потенциалобразующих* ионов. Потенциалобразующие ионы создают *внутреннюю* обкладку ДЭС. Электростатические силы притяжения такого слоя способствуют возникновению второго, компенсирующего, слоя из ионов противоположного знака — *противоионов*. 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.

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. Адсорбционные слои ионогенных ПАВ также ответственны за создание ДЭС. В биологических системах, кроме того, ДЭС может возникнуть за счет адсорбции ионов водорода или гидроксид-ионов, например, золь холестерина адсорбирует гидроксид-ионы, приобретая отрицательный заряд.

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*). 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:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_0}{a_p}, \quad (27.1)$$

где φ — электрический потенциал поверхности; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; z — формальный заряд ПОИ; 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, то есть это потенциал твердой поверхности. Прямых методов его измерения нет, поэтому пользуются косвенными методами, требующими задания определенных модельных параметров. На рис. 27.1 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. 27.1, 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

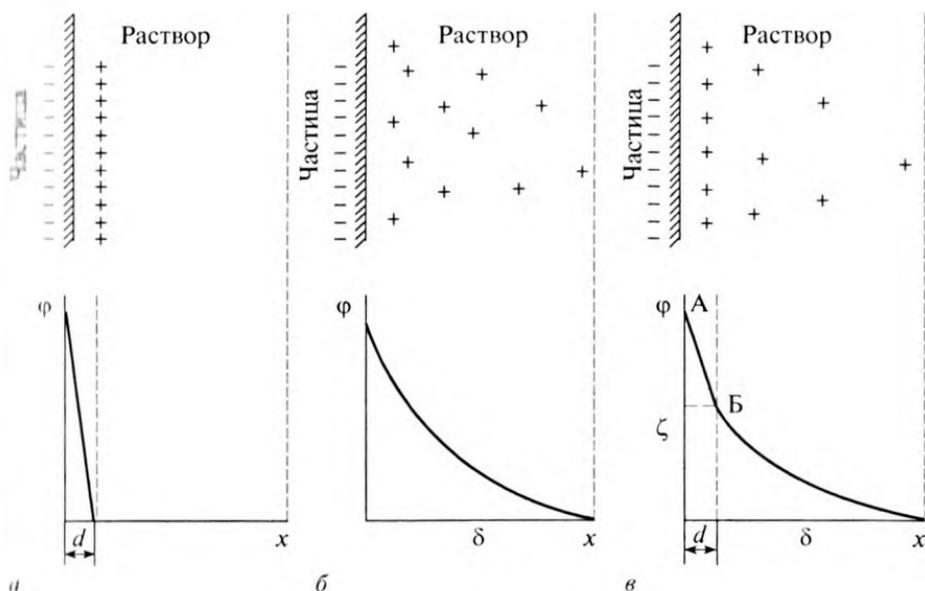


Рис. 27.1. Строение двойного электрического слоя: *a* — по Гельмгольцу; *b* — по Гуи—Чепмену; *в* — по Штерну; x — расстояние от твердой поверхности. См. пояснения в тексте

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 диффузного слоя (δ)¹ в зависимости от условий составляет от них до сотен мкм (рис. 27.1, 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 противоположных ионов, не объясняет явление перезарядки и т.д.

Наиболее общей моделью является теория Штерна. Она базируется на более поздних предположениях теории Гуи о том, что противоположные ионы,

¹ Точнее, δ — это такое расстояние, на котором потенциал уменьшается в e раз.

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 энергии адсорбции иона. Таким образом, 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 АБ на рис. 27.1, 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 существует 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 ПОИ 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*¹ 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

¹ Величина ζ -потенциала определяет интенсивность электрокинетических явлений и рассчитывается по результатам их исследования.

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 удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения. Он является частью φ -потенциала и всегда *меньше*, чем φ -потенциал (см. рис. 27.1, 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.

Толщина диффузного слоя может быть рассчитана по аналогии с ионной атмосферой по теории Дебая–Хюккеля для растворов бинарных сильных электролитов:

$$\delta = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi c}}, \quad (27.2)$$

где z — заряд ионов; F — число Фарадея; T — абсолютная температура; R — газовая постоянная; ε — диэлектрическая проницаемость раствора; c — концентрация электролита.

Соответственно с изменением толщины диффузного слоя изменяется и величина ζ -потенциала. Зависимость ζ -потенциала золя от температуры и разведения V имеет вид, представленный на рис. 27.2.

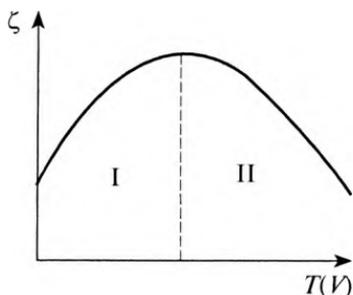


Рис. 27.2. Влияние температуры и разведения на ζ -потенциал

С ростом температуры 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 вандерваальсовы силы притяжения, часть противоионов переходит из адсорбционного в диффузионный слой, что приводит к увеличению его толщины. Второй участок кривой (область II) характеризуется понижением

ζ -потенциала, объяснить которое можно проникновением десорбции в глубинные области двойного электрического слоя. Начинается отрыв ионов внутренней обкладки ДЭС, то есть ПОИ, что и приводит к понижению ϕ -потенциала и, как следствие, к уменьшению ζ -потенциала.

График зависимости ζ -потенциала от разведения (при постоянной температуре) имеет тот же вид. На участке I возрастание ζ -потенциала связано с переходом части противоионов из адсорбционного слоя в диффузионный вследствие понижения общей концентрации электролита во всем объеме раствора. Например, согласно (27.2) для 1^{-1} -заряженного электролита и $T = 300$ К при $c = 10^{-5}$ моль/л $\delta \approx 10^{-7}$ м, при $c = 10^{-3}$ моль/л $\delta \approx 10^{-8}$ м. С понижением δ падает и ζ -потенциал; устойчивость дисперсной системы уменьшается, участок кривой II, соответствующий чрезмерному разбавлению раствора, обусловлен дальнейшим развитием процесса десорбции, затрагивающим внутреннюю часть ДЭС. Выход ПОИ в раствор приводит к уменьшению числа зарядов на поверхности частиц и понижению как ϕ -, так и ζ -потенциала.

§ 27.2. 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 золю 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 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 [см. (27.2)]. При этом некоторое число противоионов переходит из диффузного слоя в адсорбционный. Следствием такого распределения противоионов является снижение величины ζ -потенциала (рис. 27.3, кривая 1)¹, 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 (см. рис. 27.1, а), $\zeta = 0$. *Изоэлектрическая точка (ИЭТ)* практически определяется как такое значение концентрации, при котором $\zeta = 0$.

Влияние электролитов усиливается, если в их составе есть многозарядные ионы (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Th^{4+}). Многозарядные катионы более

¹ Зависимость ζ -потенциала от концентрации индифферентных электролитов, как правило, соответствует теоретической ($\zeta \sim -\ln c$) в широком интервале концентраций.

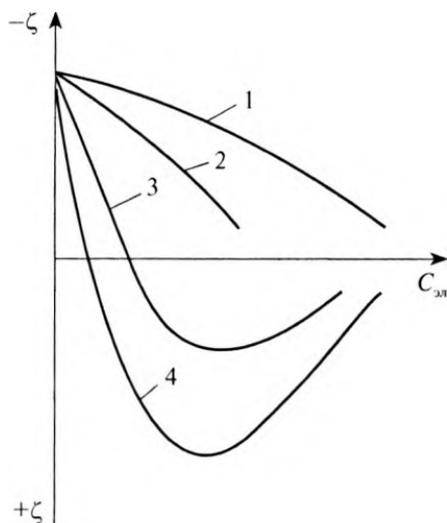


Рис. 27.3. Зависимость ζ -потенциала отрицательно заряженного золя от концентрации введенных электролитов: 1 — KNO_3 , 2 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 4 — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

активно взаимодействуют с отрицательными зарядами (в данном случае с ионами I^-). 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 (27.2)], чем при действии однозарядных ионов (рис. 27.3, кривая 2).

Неиндифферентные электролиты. В растворах электролитов, содержащих потенциалобразующие и специфически адсорбируемые ионы, наблюдается более сложная зависимость ζ -потенциала от концентрации, связанная с адсорбцией ионов электролита на твердой поверхности и соответствующая изменению φ -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. 27.3, кривые 3 и 4). Это явление называют *перезарядкой* зольей. Многозарядные катионы перезаряжают отрицательные золи, а многозарядные анионы — положительные золи.

Изменение 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 заряженной золей 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. 27.4, а), на которой расположено эквивалентное число зарядов противоположного знака. Размеры многозарядного

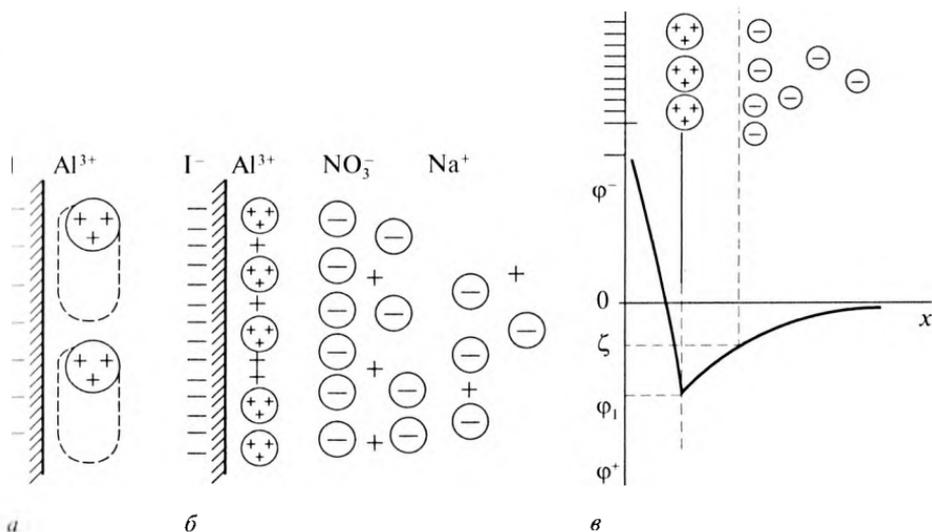


Рис. 27.4. Сверхэквивалентная адсорбция: *a* — схема адсорбционного взаимодействия многозарядных катионов с отрицательно заряженной твердой поверхностью; *b* — строение электрического слоя после перезарядки твердой поверхности; *v* — изменение ϕ -потенциала в присутствии многозарядных ионов противоположного знака; x — расстояние от твердой поверхности

иона недостаточны для этого, и он занимает меньшую площадь, содержащую меньшее число зарядов. Таким образом, не все заряды многозарядного иона компенсируются. Нескомпенсированные заряды поляризуют поверхность твердой фазы, придавая ей потенциал (рис. 27.4, в), противоположный по знаку исходному потенциалу (φ_0). В результате перезарядки многозарядными ионами двойной электрический слой приобретает более сложную структуру (рис. 27.4, 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 φ_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.

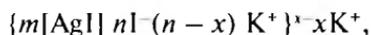
Изменения во внутренней обкладке ДЭС, происходящие при добавлении электролита, содержащего потенциалобразующие ионы, более подробно рассмотрены в главе 28 (см. § 28.6).

§ 27.3. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

Модельные представления о строении двойного электрического слоя позволяют построить мицеллу лиофобного золя. Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов золь состоит из двух частей: *мицелл* и *интермицеллярной жидкости*. *Мицелла* — это структурная коллоидная единица, то есть частица дисперсной

фазы, окруженная двойным электрическим слоем. Интермицеллярной (то есть межмицеллярной) жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой растворены электролиты, не электролиты 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 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 ПОИ. Агрегат вместе с ПОИ составляет частицу твердой фазы, и его называют *ядром*. При адсорбции ионов I^- ядро заряжено отрицательно и обладает поверхностным ϕ -потенциалом. Под действием электростатических сил к ядру притягивается число n ионов противоположного знака — противоионов, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль играют ионы K^+ . Часть противоионов ($n - x$), наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и вандерваальсовых 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 золей электронейтральны. Структуру мицеллы можно изобразить схемой (рис. 27.5) 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

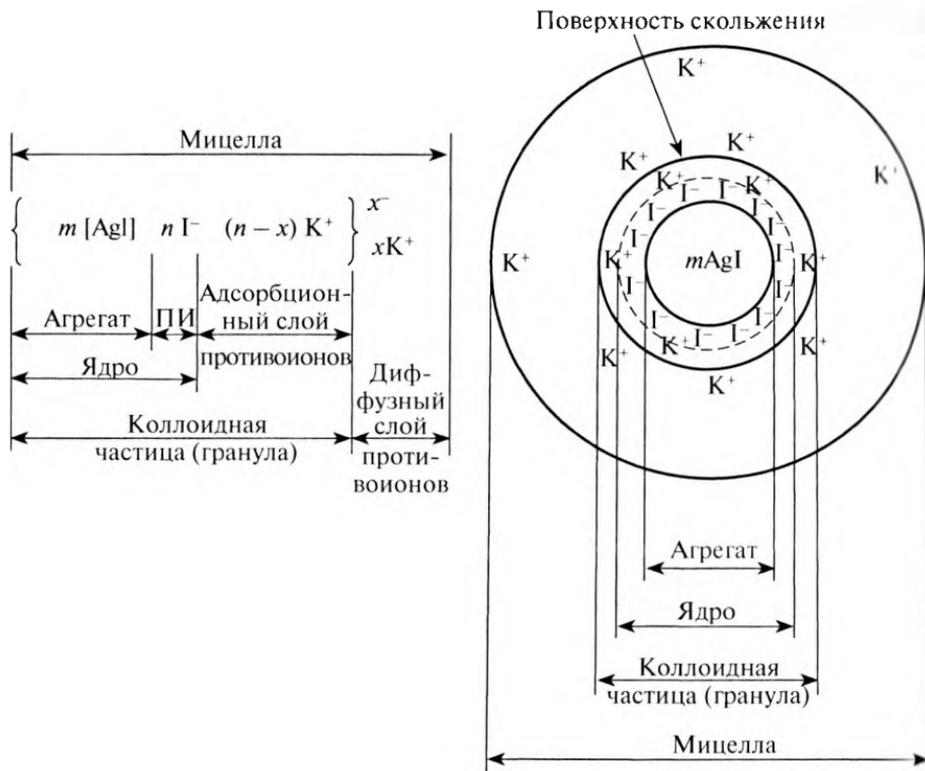


Рис. 27.5. Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами. ПИ — противоион

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. 27.5 — 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 противоположных ионов в диффузном слое. Поскольку граница коллоидной частицы проходит по плоскости скольжения, то ее потенциал соответствует электрокинетическому или ζ -потенциалу, определяющему агрегативную устойчивость гидрофобных золей и электрокинетические свойства дисперсных систем. Величина χ , а следовательно, и ζ -потенциал зависят от концентрации и состава электролита в интермицеллярной жидкости.

§ 27.4. 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. 27.6, а). После выключения электрического поля уровни воды в коленях трубки уравнивались. Это явление перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсионной 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

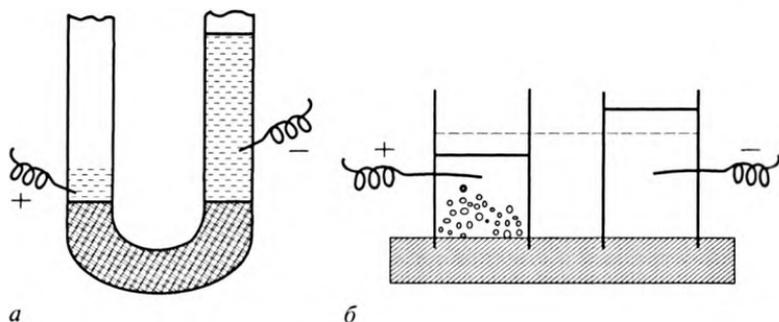


Рис. 27.6. Схемы опытов Рейсса по электроосмосу (а) и электрофорезу (б)

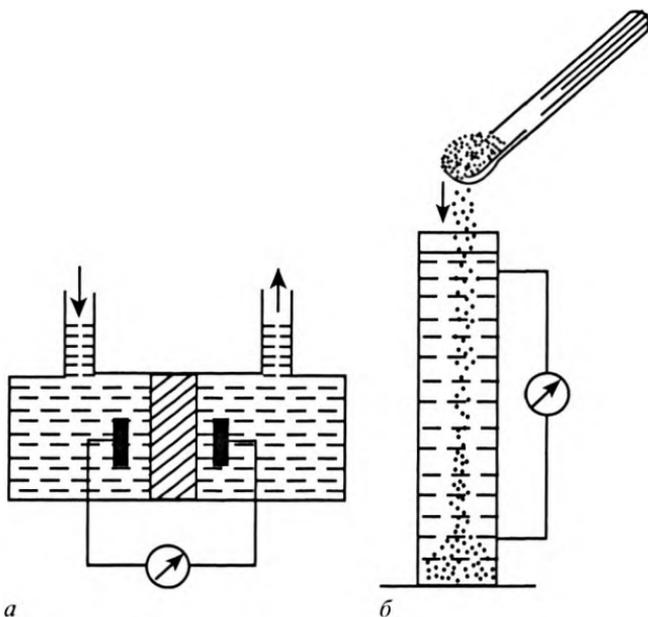


Рис. 27.7. Схема установок для наблюдения за потенциалом протекания (а) и потенциалом седиментации (б)

(рис. 27.6, 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. 27.7, 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)¹. Оказалось, что при оседании частиц суспензии кварца под действием силы тяжести возникает разность потенциалов между уровнями разной высоты в сосуде (рис. 27.7, 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 -потенциал 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. 27.8, а отрицательно заряженные частицы двигаются к аноду, а диффузный слой перемещается 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 частицами дисперсной фазы с помощью микроскопа. Основной частью прибора для проведения макроэлектрофореза является U-образная трубка, в оба колена которой помещены электроды (рис. 27.8, б). Трубку до уровня А—А заполняют контактной жидкостью, через воронку с краном Б вводят исследуемый золь до тех пор, пока жидкость

¹ Часто потенциал седиментации называют эффектом Дорна.

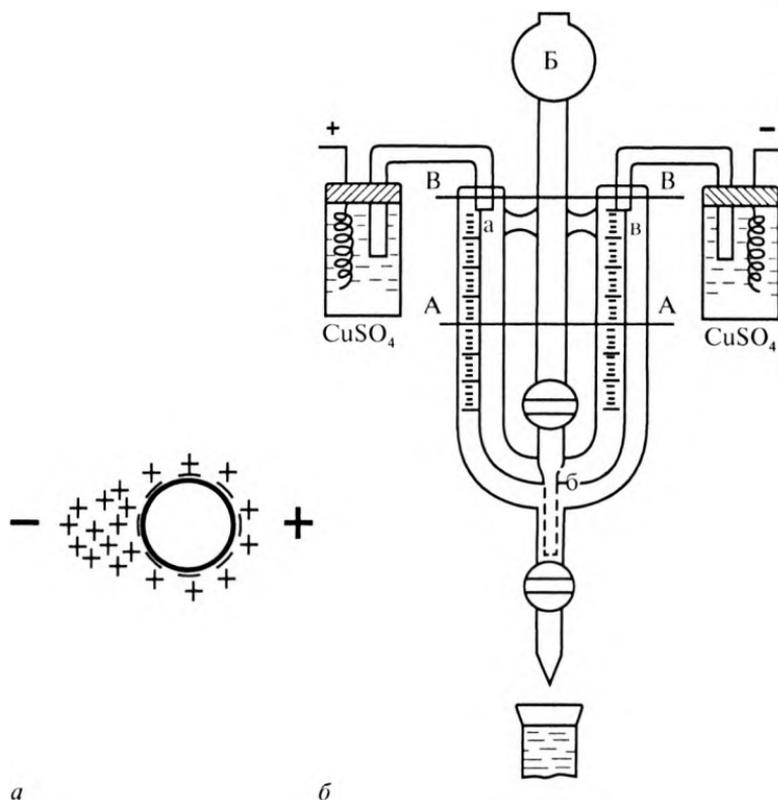


Рис. 27.8. Схема электрофореза (а) и прибор для электрофореза по методу подвижной границы (б). См. пояснения в тексте

не поднимется до уровня В–В. Контактная жидкость и исследуемый золь должны иметь одинаковую электрическую проводимость.

При выводе уравнения, связывающего скорость движения частиц в электрическом поле с их зарядом, учитывают, что при установлении стационарного движения силы трения в жидкости уравнивают электрическую силу. Ограничения при выводе уравнения: 1) движение происходит в однородном электрическом слое; 2) частицы не проводят электрический ток; 3) толщина двойного электрического слоя гораздо меньше размера частиц. Тогда линейная скорость движения частиц (v , м/с) выражается уравнением:

$$v = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta H}{\eta}, \quad (27.3)$$

Данное выражения является *уравнением Гельмгольца—Смолуховского* для скорости электрофореза. Уравнение Гельмгольца—Смолуховского чаще записывают через величину ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 H}, \quad (27.4)$$

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 введено понятие *электрофоретической подвижности* $u_{\text{эф}}$, равной скорости движения частицы при единичном градиенте потенциала ($H = 1$ В/м):

$$u_{\text{эф}} = \frac{v}{H}. \quad (27.5)$$

Тогда уравнение (27.4) принимает вид:

$$\zeta = \frac{\eta u_{\text{эф}}}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (27.6)$$

Поскольку $u_{\text{эф}}$ не зависит от приложенного напряжения, ее можно использовать для сравнения способности к электрофорезу различных дисперсий. Электрофоретическая подвижность имеет порядок 10^{-8} м²/(с·В): для зелей $u_{\text{эф}} = (0,4-5) \cdot 10^{-8}$ м²/(с·В); для эритроцитов животных $u_{\text{эф}} = (1,0-1,7) \cdot 10^{-8}$ м²/(с·В).

Экспериментально найденные значения подвижностей в ряде случаев оказываются меньше расчетных. Несовпадение этих величин объясняется в основном тем, что теория Гельмгольца—Смолуховского не учитывает два явления: релаксационный эффект и электрофоретическое торможение, подобные тем, которые введены для подвижностей ионов в растворах сильных электролитов в теории Дебая—Хюккеля—Онзагера (гл. 12). Первый из этих эффектов вызывается нарушением симметрии диффузного слоя вокруг частиц. Второй эффект обусловлен добавочным трением электрической природы при движении частиц и противоионов в противоположные стороны. Хюккель ввел в выражение для $u_{\text{эф}}$ поправку $2/3$ 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 $u_{\text{эф}}$ и ζ -потенциала справедливы уравнения (27.5) и (27.6). Данное условие соответствует $r > 10^{-6}$ м в 10^{-3} М растворе 1^{-1} зарядного электролита или $r > 10^{-5}$ м в 10^{-5} М растворе. При близком соотношении размеров частиц и толщины ДЭС уравнение (27.6) записывается как¹:

$$\zeta = \frac{3\eta u_{\text{эф}}}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (27.6a)$$

В случае расчета ζ -потенциала частиц, находящихся в разбавленных водных растворах при 20 °С, пригодно соотношение $\zeta = 1,42 \cdot 10^6 u_{\text{эф}}$ [согласно (27.6)] или $\zeta = 2,1 \cdot 10^6 u_{\text{эф}}$ [согласно (27.6a)]. Величину ζ -потенциала выражают в В или мВ. Значения ζ -потенциала для коллоидных растворов обычно лежат в пределах от 1,5 до 75 мВ.

Если представить линейную скорость v как отношение линейного смещения границы золя s ко времени опыта t ($v = s/t$), а градиент потенциала H — как отношение приложенного напряжения E к расстоянию l между электродами по линии abv (рис. 27.8, б) ($H = E/l$), тогда величину электрофоретической подвижности $u_{\text{эф}}$ можно найти по следующим экспериментальным данным:

$$u_{\text{эф}} = \frac{sl}{tE}. \quad (27.7)$$

Методы электрофореза имеют большое теоретическое и практическое значение. Знание величины ζ -потенциала позволяет судить об устойчивости гидрофобного коллоидного раствора, поскольку изменение устойчивости, как правило, происходит симбатно с изменением электрокинетического потенциала. Однако измерение электрофоретической подвижности может иметь более широкое значение. В настоящее время электрофорез является мощным средством для изучения фракционного состава сложных биологических систем — природных белков (метод Тизелиуса), а также для характеристики таких биологических объектов, как ферменты, вирусы, бактерии, форменные элементы крови и др. С помощью электрофореза можно выделять из суспензий взвешенные частицы, а также производить

¹ В общем виде согласно поправкам Хюккеля и Генри в уравнение (27.3) вносится коэффициент k (в пределах от 2/3 до 1), учитывающий влияние соотношения r/δ .

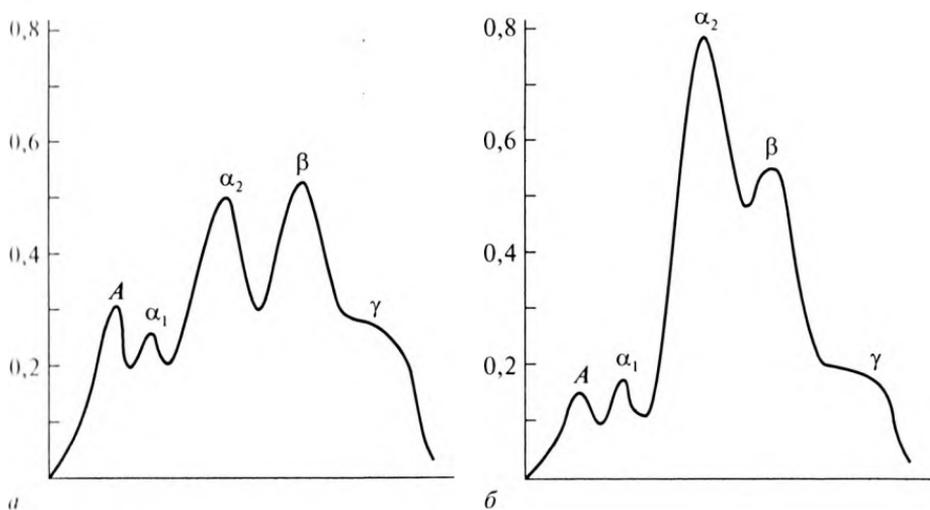


Рис. 27.9. Электрофореграмма альбумина (А) и глобулинов (α_1 , α_2 , β , γ) при электрофорезе в геле ацета целлюлозы в нормальной сыворотке крови (а) и при инфекционном процессе (б)

покрытие твердых частиц поверхностей слоем других веществ (декоративные и антикоррозийные покрытия, электроизоляционные пленки и т.д.).

Электрофорез используют для очистки различных 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. Широкое применение электрофорез как аналитический и препаративный метод разделения и выделения различных лекарственных веществ и биологически активных соединений нашел на бумаге, а также в агаровом или крахмальном геле. Эти методы применяют и при диагностике ряда заболеваний путем сравнения фракционного состава (по числу и интенсивности зон на электрофореграмме) нормальных и патологических биологических жидкостей (рис. 27.9).

Электроосмос, как и электрофорез, нашел самое широкое применение. Для его наблюдения используют приборы, схема одного из которых приведена на рис. 27.10.

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 силикаты, 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:

$$\zeta = \frac{\eta \kappa v}{\epsilon \epsilon_0 I} \quad (27.8)$$

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 , то есть 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. 27.10, б. В порах мембраны при контакте с жидкостью формируется двойной электрический

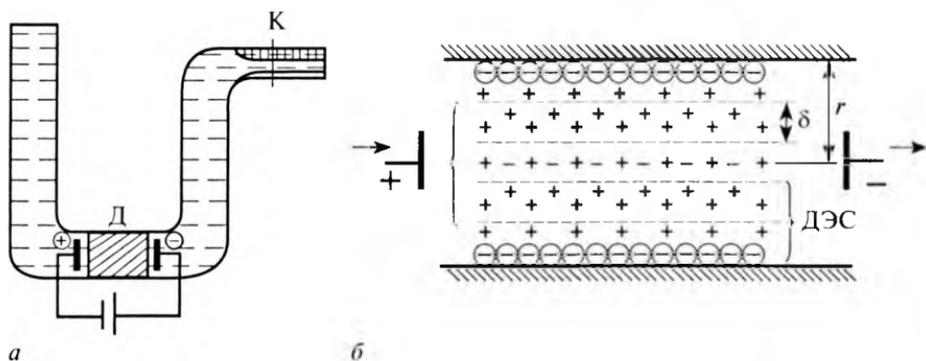


Рис. 27.10. Прибор (а) и структура двойного электрического слоя в капилляре диафрагмы (стрелками показано направление движения жидкости) (б). ДЭС — двойной электрический слой. См. пояснения в тексте

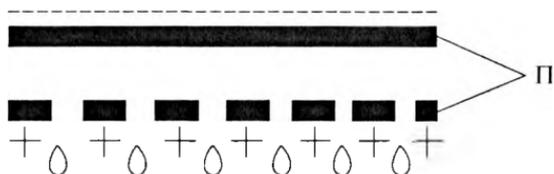


Рис. 27.11. Схема сушилки методом электроосмоса. П — металлические пластины

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 увлечается 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 ДЭС, значительно уменьшается, ионы диффузного слоя не могут увлечь с собой значительный объем жидкости в капилляре и явление электроосмоса не наблюдается.

Электроосмос широко применяют в процессах обезвоживания и сушки многих пористых материалов или весьма концентрированных коллоидных систем. Для этой цели могут быть использованы электрофильтр-прессы (рис. 27.11), основную часть которых составляют две металлические пластины П, 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.

§ 27.5. РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Государственная фармакопея (XIV) 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. 27.8, б, и создают четкую границу между смесью и буферным раствором. В процессе разделения первоначальная 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 $u_{эф}$. 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 («фронтом» 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. § 31.4).

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 буферным раствором бумажные полоски (фореграммы). Сама жидкость охлаждается с помощью погруженного в нее холодильника.

Исследуемые пробы наносят на стартовую линию, проходящую посередине бумажной полоски, пропитанной буферным раствором (рис. 27.12). В процессе разделения нейтральные незаряженные соединения остаются на старте; компоненты основного характера перемигаются 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.

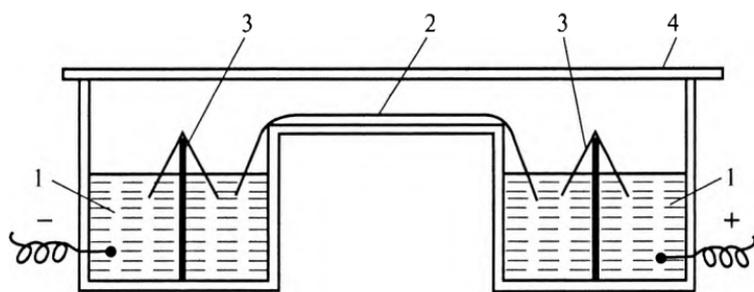


Рис. 27.12. Схема аппарата для электрофореза: 1 — электродные сосуды с буферным раствором; 2 — полоска хроматографической бумаги; 3 — мостики из фильтровальной бумаги; 4 — стеклянная крышка

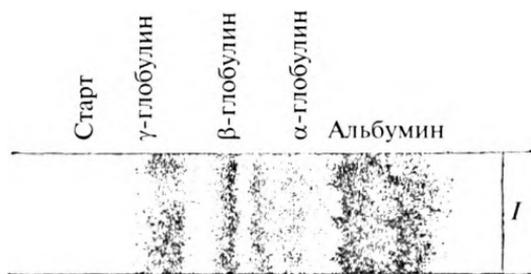


Рис. 27.13. Электрофореграмма белков сыворотки крови кролика на бумаге

Наиболее широко применяют 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. 27.13). 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. 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

ТСХ) 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-ситовый эффект геля. Наиболее важным применением гель-электрофореза является *иммуноэлектрофорез*, в котором сочетаются 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 им 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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. Золь сульфата бария получен при сливании 10 мл 0,015 моль/л раствора BaCl_2 и 40 мл 0,002 моль/л раствора K_2SO_4 . Написать формулу мицеллы золя и определить знак заряда его частиц.

Ответ. В растворе имеется избыток BaCl_2 . Формула мицеллы $\{m|\text{BaSO}_4|n\text{Ba}^{2+}2(n-x)\text{Cl}^-\}^{2x+}2x\text{Cl}^-$. Частицы золя заряжены положительно.

7. Как влияют электролиты на строение двойного электрического слоя? Какие специфические явления наблюдаются при этом?
8. В чем сущность электрофоретического метода разделения?
9. Вычислить ζ -потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если электрофорез происходил при градиенте потенциала 600 В/м, перемещение границы золя к катоду за 15 мин составило 18 мм. Для водных растворов вязкость среды — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, диэлектрическая проницаемость $\epsilon \cdot \epsilon_0 = 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Ответ: $\zeta = +46,5$ мВ.

Глава 28

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. 28.1, а). Второй путь заключается в измельчении крупных частиц до коллоидной дисперсности, его осуществляют методом *диспергирования* (рис. 28.1, б).

§ 28.1. 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

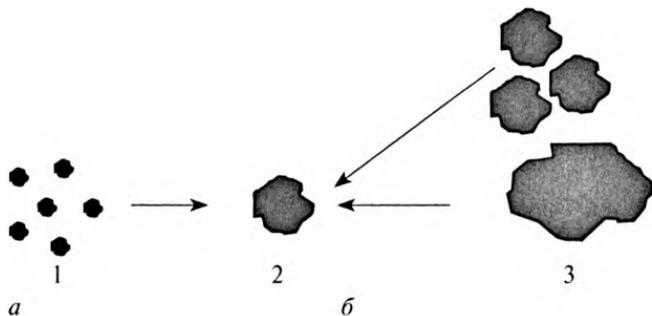


Рис. 28.1. Схема получения дисперсных систем (2): а — конденсация из истинного раствора (1); б — диспергирование крупных частиц (3)

фазы. Роль зародышей могут играть 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 является флуктуационным. Условие образования зародышей твердой фазы выражает уравнение:

$$r = \frac{2\sigma V_M}{RT \ln\left(\frac{c_r}{c_\infty}\right)}, \quad (28.11)$$

где r — радиус кристалла; σ — поверхностное натяжение на границе кристалл—раствор; V_M — молярный объем кристаллической фазы, c_∞ — концентрация насыщенного раствора; c_r — концентрация пересыщенного раствора, необходимая для образования мелких кристаллов радиусом r .

Образование зародышей возможно при условии, когда $c_r > c_\infty$. 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 , то есть $v_1 \gg v_2$. 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 реактивов небольшого количества более концентрированного раствора второго реактива 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

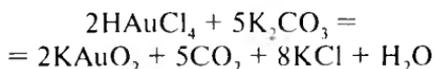
кристаллизации нерастворимых частиц и они приобретают кристаллическую структуру.

- Поскольку при образовании дисперсной системы повышается вероятность обратного процесса — объединения частиц в агрегаты — необходимо введение *стабилизаторов*. В ряде случаев для гидрофобного 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 также играть высокомолекулярные вещества (см. § 28.7).

Реакции восстановления. Для получения золей 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

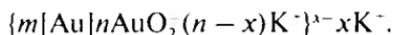


Реакция восстановления аурата калия формальдегидом протекает по уравнению



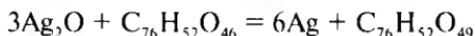
На образующихся микрокристаллах золота адсорбируются ионы аурата, являющиеся ПОИ. Противоионами служат ионы K^+ .

Состав мицеллы золя золота схематически можно изобразить так:

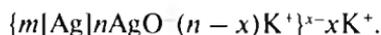


Согласно этой схеме частицы золота имеют отрицательный заряд, равный x^- .

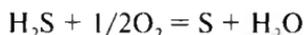
Золя металлического серебра можно получить, восстанавливая разбавленные растворы солей серебра в щелочной среде танином. Танин (пентадигаллоилглюкоза) $C_{76}H_{52}O_{46}$, окисляясь, дает нерастворимые вещества — флобафены $C_{76}H_{52}O_{49}$:



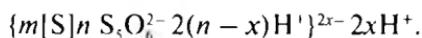
Строение мицеллы золя можно представить следующим образом



Процессы окисления. Окисление применяют, в частности, для получения золь серы по реакции

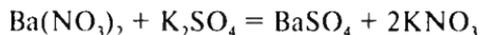


Наряду с серой в реакциях окисления обычно образуются полифункциональные кислоты, главным образом пентатионовая кислота $H_2S_5O_6$. Учитывая возможность стабилизации золя пентатионовой кислотой, можно записать формулу мицеллы следующим образом:

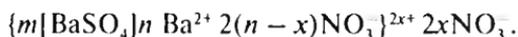


Реакции двойного обмена. Реакции двойного обмена позволяют получать многие золи труднорастворимых соединений. Например, при смешивании разбавленных растворов нитрата бария и сульфата калия при условии избытка одного из реагентов сульфат бария не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор.

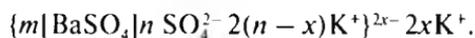
Реакция между нитратом бария и сульфатом калия протекает по схеме



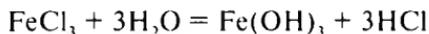
При проведении реакции в присутствии избытка нитрата бария мицелла золя будет иметь строение



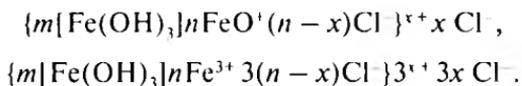
Избыток сульфата калия приводит к образованию золя с частицами другого знака заряда:



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 мицеллы:



При получении золь 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 золь, так как в системе не образуются излишние электролиты, дестабилизирующие 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 около 10^{-9} м). В качестве микрореактора используют микроэмульсию с каплями 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 капли попарно объединяются и в ходе реакции ионного обмена образуется CdS. Размер частиц дисперсной фазы ограничен 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 каннифолы, 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. Рогинский и А.И. Шальников разработали 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.

§ 28.2. 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

измельчаемого тела; V — объем тела; σ — поверхностное натяжение (энергия образования единицы поверхности); ΔS — новая поверхность, образующаяся при разрушении тела. Из формулы (28.2) 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), ПАВ (щелочные растворы мыла, сульфолигниновые и сульфонафтенновые кислоты, дубильные экстракты).

Явление понижения твердости давно используют в практике, например при растирании в ступке твердых веществ (серы, оксиды 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 — приводит к возникновению сил взаимного отталкивания адсорбционных слоев, расположенных на противоположных стенках микротрещин. В итоге возникает расклинивающий эффект, усиливающий разрушающее воздействие (рис. 28.2). 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 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

в окружающей среде, поэтому изменение энтальпии можно представить в виде $\Delta H = W_c + W_a$.

При самопроизвольном диспергировании, соответствующем уменьшению свободной энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$), должно реализовываться соотношение¹ $\Delta H < 0$, то есть $W_a > W_c$. 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 $\Delta G > 0$, тогда $\Delta H > 0$ и $W_a < W_c$. Такая ситуация характерна для лиофобных систем, в которых адгезия веществ дисперсной фазы и дисперсионной среды незначительна. Здесь процесс диспергирования осуществляется за счет внешней энергии. Методы измельчения крупных образований до коллоидного состояния подразделяют 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 ($W_{\text{деф}}$) и работы образования новых поверхностей (W_n):

$$W = W_{\text{деф}} + W_n = kV + \sigma\Delta S, \quad (28.2)$$

где W — полная работа измельчения; k — коэффициент пропорциональности, равный работе деформирования единицы объема

¹ При диспергировании всегда $\Delta S > 0$, поэтому следует учитывать также соотношение между $T\Delta S$ и ΔH в величине ΔG .

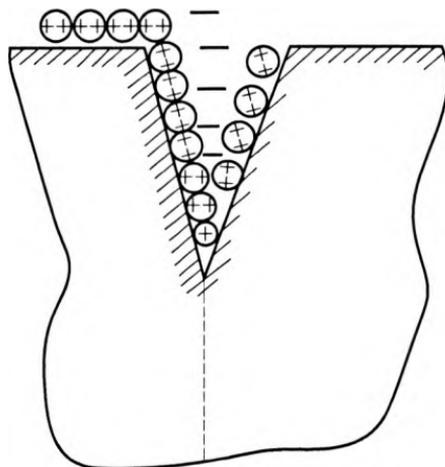


Рис. 28.2. Схема раскливающего действия адсорбционного слоя многозарядных ионов (понижение прочности твердых материалов)

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 ведут 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 размолы многих материалов эффективны шаровые мельницы (рис. 28.3, а), в которых сочетается ударное и истирающее

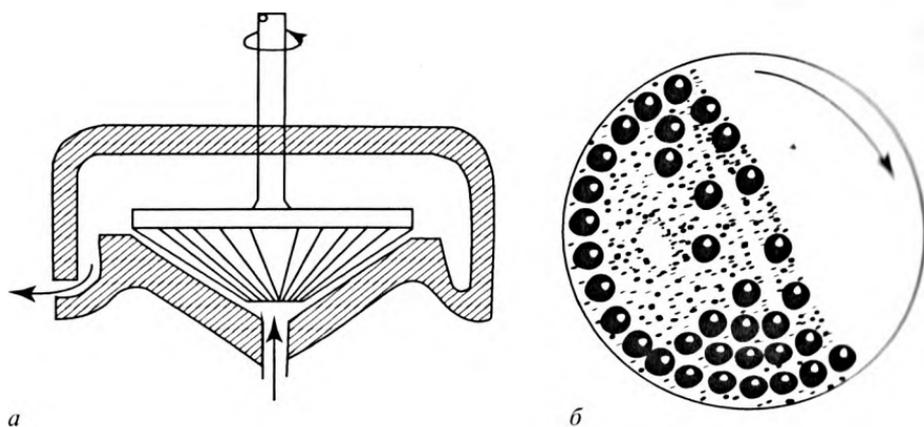


Рис. 28.3. Конструкция коллоидных (а) и шаровых (б) мельниц

действие. В шаровых мельницах получают частицы размером $6 \cdot 10^{-5}$ м при сухом помоле и менее 10^{-6} м при мокром.

Тонкий и сверхтонкий помол проводят в вибромельницах, коллоидных мельницах¹ 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 (см. рис. 28.3, 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 пьезоэлек-

¹ Коллоидная мельница впервые была сконструирована русским инженером К. Плауссоном (1920).

трического осциллятора. Диспергирующее действие ультразвука связано с тем, что при прохождении звуковой волны в жидкости возникают 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.

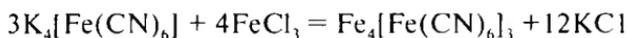
Методы диспергирования все более совершенствуются, но их сравнение с конденсационными методами получения дисперсных систем показывает, что для достижения максимальной дисперсности 10^{-7} – 10^{-9} м пригодны преимущественно методы конденсации. Помимо того что при методах конденсации получают более высокодисперсные 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 *деагрегация* 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 ПАВ или растворителем. Пептизировать можно только осадки, между частицами которых имеются прослойки дисперсионной среды, так как явления рекристаллизации и старения, приводящие к срашиванию частиц друг с другом, препятствуют пептизации. Как правило, это агрегаты относительно лиофилизированных частиц, коагулировавших при незначительной глубине потенциальной ямы (см. § 28.4). Различают три способа пептизации: 1) адсорбционную пептизацию; 2) диссолюционную (или химическую) пептизацию; 3) промывание осадка растворителем (дисперсионной средой).

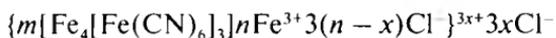
Выбор способа пептизации определяется условиями получения и свойствами осадка. Результатом пептизации во всех случаях должно быть разобщение частиц и распределение их по всему объему дисперсионной среды. Механизм пептизации сводится к увеличению энергии отталкивания между частицами и, как следствие, росту электростатических сил отталкивания или за счет высокого значения ζ -потенциала 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 ионно-электрическом 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, то есть образовать золь. Это возможно осуществить путем адсорбционной пептизации, то есть 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 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, достраивая их кристаллическую решетку и образуя слой ПОИ. 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 $K_4[Fe(CN)_6]$:

$$\{m[Fe_4[Fe(CN)_6]_3 | n[Fe(CN)_6]^{4-} - 4(n-x)K^+]^{4x} - 4xK^+\}$$

Золь темно-синего цвета с отрицательно заряженными частицами.

Аналогичным образом адсорбционная пептизация может быть проведена 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. 28.4, 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 осадка и ухудшает условия дезагрегации. Следует отметить, что если пептизатором служит ПАВ, то для него отсутствует такое

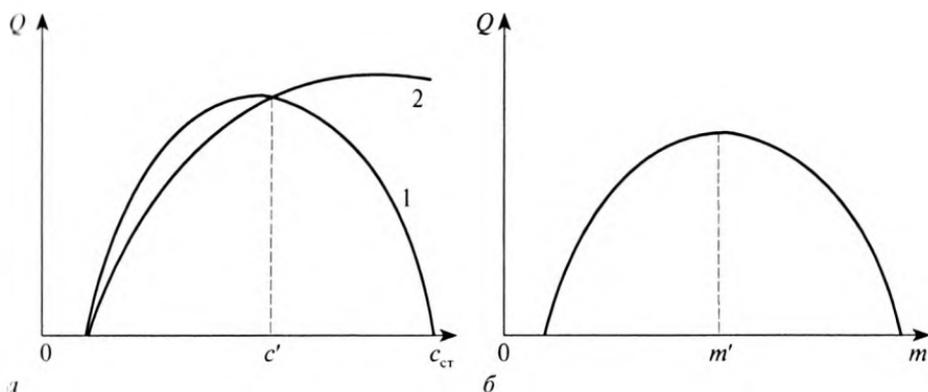


Рис. 28.4. Правило осадков Оствальда: а — опыт при $m = \text{const}$; б — опыт при $c = \text{const}$. Q — доля пептизированного осадка; $c_{\text{ст}}$ — концентрация стабилизатора; m — масса взятого для пептизации осадка; 1 — электролит-стабилизатор, 2 — ПАВ-стабилизатор

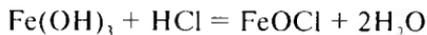
критическое значение концентрации и повышение содержания ПАВ не вредит пептизации.

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. 28.4, 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, 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может быть получен при стехиометрическом соотношении реагентов по реакции



Для образования электролита-пептизатора осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ следует обработать небольшим количеством раствора HCl . При этом протекает реакция



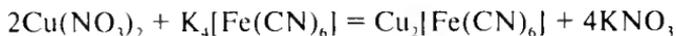
Образовавшийся оксохлорид $\text{Fe}(\text{III})$ FeOCl диссоциирует на ионы FeO^+ и Cl^- . Адсорбция FeO^+ придает частицам отрицательный заряд, способствующий дезагрегации:



При этом способе пептизации важно, чтобы количество растворяющего реагента было очень малым, иначе может *раствориться весь осадок* и система из осадка через стадию золя перейдет 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

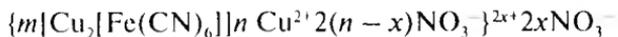
отталкивания частиц и нормальной структуры ДЭС необходимо понизить концентрацию электролита в осадке. С этой целью осадок на фильтре промывают чистым растворителем или дисперсионной средой. Излишний избыток электролита вымывается, и через фильтр начинает проходить устойчивый золь. Например, формулу мицеллы золя $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 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 переведении различных осадков в золи и даже представляет обычный способ приготовления некоторых зелей (золи сульфидов, золь V_2O_5). Кроме того, процесс пептизации лежит в основе лечения ряда заболеваний (рассасывание атеросклеротических бляшек на стенках кровеносных сосудов, растворение почечных и печеночных камней или тромбов кровеносных сосудов под действием антикоагулянтов), и может быть достаточно эффективным при своевременном введении антикоагулянтов (до наступления старения и рекристаллизации).

§ 28.3. 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. 28.5). 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 используют 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. 28.6).

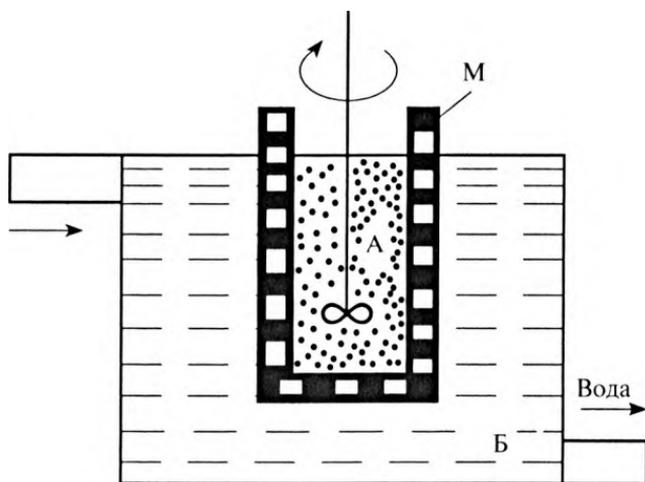


Рис. 28.5. Диализатор. А — коллоидный раствор; Б — растворитель (вода); М — мембрана

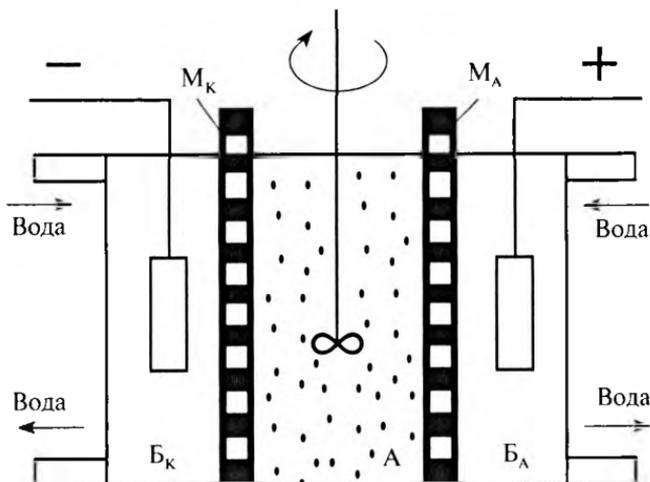


Рис. 28.6. Схема электродиализатора. А — коллоидный раствор, Б — растворитель (вода), М — мембрана

Простейший электродиализатор 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, см. § 27.4) происходит перенос катионов из средней камеры в катодную камеру (Б_к), анионов — в анодную (Б_а). Мембраны несут разные заряды. Так, мембрана (М_а) со стороны анодной камеры заряжена положительно и пропускает только анионы, не давая катионам из анодной камеры перемещаться в сторону катода; в свою очередь, мембрана (М_к) со стороны катодной камеры заряжена отрицательно и пропускает только катионы.

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, то есть 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 dialyза 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 изотоническим раствором соли или водой. Таким путем было найдено, что в крови помимо свободной глюкозы находятся свободные аминокислоты.

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 изотоническим раствором. При пропускании крови между мембранами в изотонический раствор сравнительно быстро (3–4 ч) поступают 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.

Ультрафильтрация — 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 расположенного под фильтром сосуда, повышенное давление — нагнетанием воздуха в сосуд, расположенный над фильтром. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую пластинку (рис. 28.7). 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 в. 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, то есть 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. 28.1.

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.

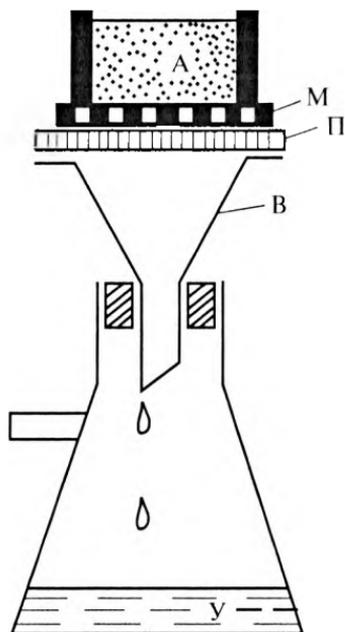


Рис. 28.7. Схема установки для ультрафильтрации. А — коллоидный раствор; В — воронка; М — мембрана; П — пластина с отверстиями; У — ультрафильтрат

Таблица 28.1. 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* |
| Нанофильтрационные | 10^{-8} – 10^{-9} | Органические соединения с молекулярной массой выше 300, пропускают 15–90% солей в зависимости от структуры мембраны | 10–50 | Полиэлектролитные мембраны из поливиниламина и поливинилсульфона на пористом твердом носителе |
| Обратноосмотические | $<10^{-9}$ | Все бактерии и вирусы, большая часть растворенных солей и органических веществ (до 97–99%) | 10–100 | Ацетатцеллюлозные на твердом носителе, композитные мембраны с селективным полиамидным слоем |

* Коллоид — 4% раствор нитроцеллюлозы в смеси спирта и эфира.

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. 28.2).

Таким образом, ультрафильтрация не только является методом очистки коллоидных растворов, но и может быть использована для целей дисперсионного анализа и препаративного разделения дисперсных систем.

Ультрафильтрацию часто применяют в комбинации с другими методами. Например, *флокуляция* в комплексе с ультрафильтрацией

Таблица 28.2. Размеры некоторых вирусов, определенные методом ультрафильтрации

| Название вирусов | Величина частиц, мкм |
|------------------|----------------------|
| Энсура | 10 |
| Псевдобешенства | 130 |
| Гриппа | 80–120 |
| Энцефалита | 28 |

позволяет перед ультрафильтрацией укрупнить небольшие органические молекулы (танины, гуминовые кислоты, фульвокислоты). В составе комплексов с флокулянтами эти соединения успешно задерживаются ультрафильтрационной мембраной.

Ультрафильтрацию в совокупности с нанофильтрацией и обратным осмосом в фармацевтической промышленности используют как для очистки воды от примесей, так и собственно извлечения ферментов, антибиотиков и др.

§ 28.4. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ДЛЯ ДИАЛИЗА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Полупроницаемыми мембранами являются многие ткани живых организмов, поэтому раньше в качестве полупроницаемых мембран применяли 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 pH среды: при pH более низких, чем изоэлектрическая точка белка (см. § 31.5), 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 находят наиболее широкое применение.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какими методами получают коллоидные системы?
2. На чем основаны конденсационные методы получения коллоидных систем? Приведите примеры.

1. 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?
9. Коагулированный осадок гексацианоферрата железа получен при сливании эквивалентных количеств разбавленных растворов хлорида железа и гексацианоферрата калия. Добавление к осадку небольшого количества хлорного железа вызвало его пептизацию. Как заряжены частицы золя и какой вид пептизации был применен?
Ответ: Осадок выпал за счет коагуляции незаряженных частиц. Адсорбция ионов Fe^{3+} привела к образованию положительного заряда на поверхности частиц и адсорбционной пептизации.

Глава 29

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 29.1. 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. § 28.1). Затем 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, то есть противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц. Нарушение седиментационной устойчивости может быть вызвано следующими причинами.

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/сут. При этом устанавливается седиментационно-диффузионное равновесие (см. § 24.4), соответствующее седиментационной устойчивости.
2. Оствальдовским созреванием — «поеданием» мелких частиц крупными. В основе этого явления лежит 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 осадок¹.

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 системы². *Коалесценция* — слияние капелек дисперсной фазы.

¹ В отличие от плотных осадков, образованных агрегативно-устойчивыми грубодисперсными системами.

² Частный случай потери агрегативной устойчивости за счет связывания частиц мостиками ВМС называется *флокуляцией* и рассматривается в § 29.7.

По отношению к агрегативной устойчивости дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой делят на два класса.

1. Термодинамически устойчивые, или *лиофильные*, коллоиды, которые самопроизвольно диспергируют 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 диссоциирующими агентами, а агрегативная устойчивость таких систем тем выше, чем больше сольватные оболочки (см. § 32.4).
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 .

Лиофильные системы принципиально термодинамически устойчивы к процессам агрегации (коагуляции), в то время как лиофобные системы термодинамически неустойчивы.

В данной главе основное внимание уделено вопросам агрегативной устойчивости именно лиофобных систем и в более узком варианте — гидрофобных зелей.

§ 29.2. 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 устойчивы кинетически, то есть не изменяться в течение длительного времени. Следует полагать, что наряду с силами Ван-дер-Ваальса 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 распасться на отдельные частицы, то есть 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.

§ 29.3. ФАКТОРЫ АГРЕГАТИВНОЙ 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, отличающимся 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* — вызывает создание 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. Эффект снижения поверхностного натяжения достигается как при сольватации поверхности, так и при адсорбции стабилизатора, например ПАВ; в этом случае образуются адсорбционно-сольватные слои, поскольку за счет определенной ориентации молекул ПАВ, обращенных в сторону жидкости лиофильной частью, происходит их сольватация и лиофилизация поверхности твердой фазы (рис. 29.1); 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 равномерному 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;

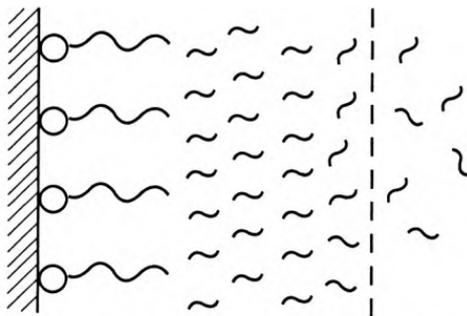


Рис. 29.1. Схема адсорбционно-сольватного слоя

2) *гидродинамический* — снижает скорость агрегации при изменении вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обусловлена 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.

Значимость процессов агрегации в дисперсных системах и исследования механизмов и способов стабилизации и коагуляции невозможно переоценить. Они играют важнейшую роль в решении вопросов защиты окружающей среды, технологических цепочках. Огромное значение им придают в биологии, фармации, медицине. Фармацевтические производства, имеющие дело с многокомпонентными системами, должны учитывать как взаимодействие дисперсий различной природы, так и состояние их дисперсионной среды. В медицине, в частности, снижение устойчивости дисперсных систем крови (за счет повреждения стенок сосудов, введения лекарственных препаратов, в результате чего происходит понижение или изменение зарядов поверхности сосудов) может привести к прилипанию тромбоцитов и образованию пристеночных тромбов.

§ 29.4. 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. § 27.2).

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 зольей 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 адсорбирующими 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 ПОИ 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 (1948). 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, то есть 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, возникающую при образовании граничных слоев растворителя и обуславливающую создание адсорбционно-сольватного барьера в лиофильных системах;
- г) молекулярную, обусловленную силами притяжения Ван-дер-Ваальса.

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. 29.2). 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 ($U_{пр}$). Ее зависимость от расстояния выражает кривая 2. Суммарную энергию системы из двух частиц получают сложением энергии отталкивания $U_{отт}$ и энергии притяжения $U_{пр}$:

$$U = U_{отт} + U_{пр} = Be^{-\frac{h}{\delta}} - \frac{A}{h^2}, \quad (29.1)$$

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

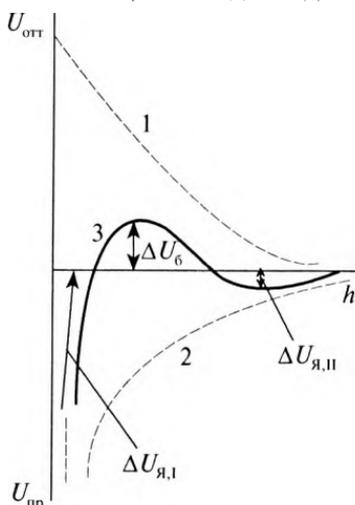


Рис. 29.2. Потенциальные кривые взаимодействия двух частиц: 1 — энергия отталкивания; 2 — энергия притяжения; 3 — результирующая кривая. См. пояснения в тексте

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.

Поскольку 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 вычисляют суммарную энергию на различных расстояниях h путем алгебраического сложения ординат кривых 1 и 2. По данным расчетов строят результирующую кривую потенциальной энергии системы (рис. 29.2, кривая 3).

Анализ результирующей потенциальной кривой позволяет выделить на ней следующие характерные участки: в области малых расстояний на кривой существует глубокий первичный минимум (потенциальная яма $\Delta U_{я,I}$)¹, что указывает на значительное преобладание энергии притяжения. В области больших расстояний также может быть некоторое превосходство энергии притяжения, что отражает вторичный неглубокий минимум (вторая потенциальная яма $\Delta U_{я,II}$). 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 ($\Delta U_{я,II} \leq kT$) означают, что частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. В этом случае система агрегативно устойчива (рис. 29.3, а).
2. При умеренно глубоком вторичном минимуме ($\Delta U_{я,II} \gg kT$) и наличии заметного энергетического барьера [$\Delta U_6 = (5-10)kT$] наблюдается 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. 29.3, б). При таких условиях в концентрированных дисперсиях образуются структурированные системы — *гели* (от лат. *gelatus* — замерзший), в которых, однако, сохраняются прослойки среды между частицами, достигающие несколько десятков нанометров (рис. 29.4). Образующиеся гели представляют собой периодические коллоидные структуры (ПКС), имеющие квазикристаллическое строение. Поскольку частицы

¹ Первичный минимум, или первая потенциальная яма ($\Delta U_{я,I}$), как правило, очень глубокий. Однако в ряде случаев при значительной лиофилизации возможна ограниченная глубина первичного минимума, и агрегация в первичном минимуме может быть обратимой.

разделены прослойками среды, то возможна обратимая коагуляция, то есть система может быть *пептизирована*. Гели, сохраняющие прослойки среды, способны к проявлению *тиксотропных* свойств (см. § 31.7).

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

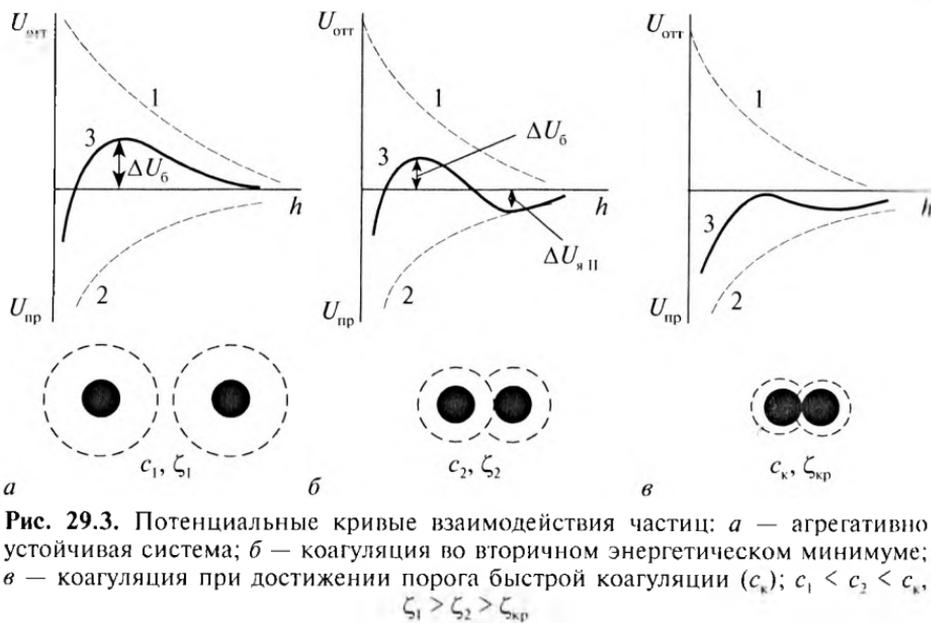


Рис. 29.3. Потенциальные кривые взаимодействия частиц: *a* — агрегативно устойчивая система; *b* — коагуляция во вторичном энергетическом минимуме; *в* — коагуляция при достижении порога быстрой коагуляции (c_k); $c_1 < c_2 < c_k$, $\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_{kp}$

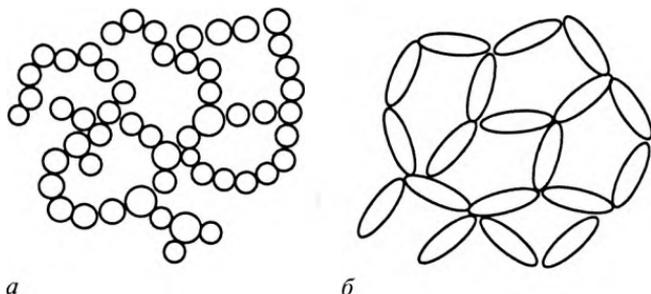


Рис. 29.4. Схема пространственной сетки геля: *a* — из сферических частиц; *б* — из удлиненных частиц

в первую потенциальную яму, притом частицы вступают в ближайшее взаимодействие, то есть непосредственно соприкасаются, и происходит элементарный акт коагуляции (рис. 29.3, в). Коагуляция в первичном минимуме, как правило, необратима.

Приведенные закономерности хорошо согласуются с поведением гидрофобных золей и корректно объясняют влияние электролитов на коагуляцию. Если частицы золя имеют высокий электрический потенциал 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. Сблизившиеся частицы вновь отдаляются друг от друга. Следовательно, система является агрегативно устойчивой (см. рис. 29.3, 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 (см. рис. 29.3, б). При определенном значении ζ -потенциала и концентрации электролита наблюдается полное исчезновение потенциального барьера ($\Delta U_0 = 0$). В таком состоянии дисперсной системы все столкновения частиц эффективны и наблюдается *быстрая коагуляция* (см. рис. 29.3, 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_0 , но и глубже дальняя потенциальная яма $\Delta U_{я,II}$. Это подтверждается тем важным фактом, что для грубодисперсных систем (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_6 , неизбежно понижают агрегативную устойчивость системы.

§ 29.5. 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. 29.5): *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. Концентрация электролита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, является *порогом быстрой коагуляции* c_k .

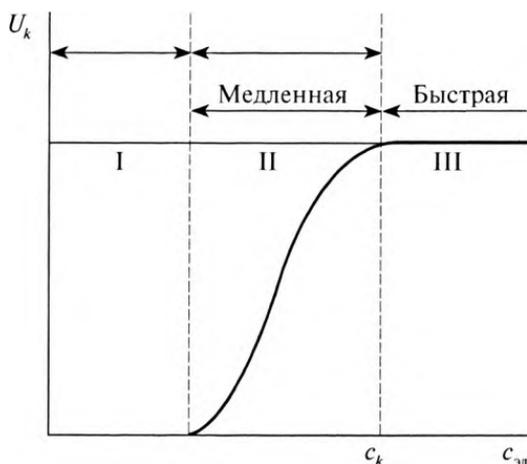


Рис. 29.5. Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита

Быстрая коагуляция начинается при полном исчезновении потенциального барьера (рис. 29.3, *в*, $\Delta U_6 = 0$). В этом случае все столкновения частиц являются эффективными, скорость коагуляции становится максимальной и постоянной (область III на рис. 29.5), а вычисления скорости коагуляции несколько упрощаются, поскольку сводятся к подсчету числа столкновений. Если ΔU_6 несколько выше нуля, в системе протекает медленная коагуляция (область II на рис. 29.5). 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 *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 ΔU_6 , увеличением толщины диффузного слоя и уменьшением радиуса частиц. Если же ΔU_6 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. 29.5) и энергетической кривой на рис. 29.3, *а*.

На кинетику коагуляции влияют два основных фактора — броуновское движение и взаимодействие частиц при столкновении. Скорость быстрой коагуляции полностью определяется броуновским движением, что и было положено в основу теории, разработанной М. Смолуховским (1916). Рассматривая коагуляцию как реакцию второго порядка, в элементарном акте которой участвуют две индивидуальные частицы (что вполне закономерно на начальном этапе), можно написать следующее выражение для скорости реакции:

$$V = -\frac{dv}{dt} = K_6 v^2, \quad (29.2)$$

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 $K_6 = 8\pi lD$ (D — коэффициент диффузии — 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, скоагулировавших или оставшихся в золе к определенному моменту времени. Так, число частиц, оставшихся ко времени t , составляет:

$$v_i = v_0 \frac{\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)^{i-1}}{\left(1 + \frac{t}{t_{1/2}}\right)^{i+1}}, \quad (29.3)$$

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 ($v_0/2$).

Анализ уравнения (29.3) показывает, что зависимость количества всех частиц от времени, начиная с двойников, проходит через максимум, высота которых уменьшается по мере укрупнения.

Суммарное число частиц всех порядков $\sum v_i$ ко времени t рассчитывают по уравнениям:

$$\sum v_i = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}} \quad \text{или} \quad \sum v_i = \frac{v_0}{1 + K_6 v_0 t}. \quad (29.4)$$

Из выражений (29.4) 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:

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_6 v_0}. \quad (29.5)$$

Учитывая эффективность всех соударений, можно получить выражение для константы скорости быстрой коагуляции:

$$K_6 = \frac{8kT}{3\eta}, \quad (29.6)$$

где η — вязкость среды; k — константа Больцмана. Таким образом, K_6 скорости быстрой коагуляции зависит только от температуры и вязкости дисперсионной среды. При этом число столкновений не зависит от размера частиц.

Теория быстрой коагуляции Смолуховского в своем исходном варианте описывает поведение системы, состоящей из сферических

частиц одинакового размера. Теория быстрой коагуляции учитывает много дополнительных факторов, например таких, как полидисперсность (вероятность столкновений частиц разного размера), отличие формы частиц от сферической: для анизометричных частиц скорость коагуляции гораздо больше, чем для равного количества сферических частиц, поскольку увеличивается частота столкновений при броуновском движении, перемешивание и т.д. Значительное развитие теория быстрой коагуляции получила в работах российских ученых, в частности В.М. Муллера и соавт., рассматривавших обратимую коагуляцию, то есть возможность распада образовавшихся агрегатов в процессе быстрой коагуляции, не только в первичном, но и в достаточно глубоком вторичном минимуме.

В соответствии с теорией медленной коагуляции различие между типами коагуляции обусловлено тем, что при медленной коагуляции число эффективных соударений гораздо меньше общего. В работах Смолюховского в уравнение (29.5) был введен понижающий коэффициент α , но его величина сложным образом должно быть связана с потенциалами ДЭС, концентрацией электролита и др. Кинетика медленной коагуляции развита в работах Н.А. Фукса (1934). Помимо учета эффективности соударений им было введено понятие *коэффициент замедления* или *фактор устойчивости* W , учитывающее, во сколько раз скорость медленной коагуляции ниже, чем скорость быстрой. Фукс показал, что коагуляция резко замедляется с ростом величины энергетического барьера ΔU_6 , увеличением толщины диффузного слоя и уменьшением радиуса частиц, в связи с чем коэффициент W может изменяться даже в процессе коагуляции (при изменении размеров агрегатов). Если же ΔU_6 много больше kT , то скорость коагуляции близка к нулю и система может быть агрегативно устойчивой (область I на рис. 29.5). Согласно теории ДЛФО эта ситуация соответствует низкой концентрации электролита и энергетической кривой на рис. 29.3, а.

§ 29.6. 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 других, 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 иона-коагулятора — анионы, для золя с отрицательно заряженными частицами — катионы.

Закономерности, найденные Шульце и Гарди и подтвержденные многочисленными исследователями, известны как *правило Шульце–Гарди*: коагулирующими свойствами обладает тот ион электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора (правило значности).

$$c_k^I : c_k^{II} : c_k^{III} = 500 : 25 : 1. \quad (29.7)$$

Правило Шульце–Гарди на основании опытных данных дает для 1-, 2- и 3-зарядных противоионов соотношение (ряд Шульце–Гарди).

Это правило находит свое объяснение при анализе зависимости ζ -потенциалов от концентрации добавляемых электролитов (см. рис. 29.3). Если обозначить на данном графике значение критического ζ -потенциала ($\zeta_{кр}$), то соответствующие ему концентрации электролита являются фактически порогами коагуляции c_k . Они будут тем меньше, чем выше заряд противоиона (рис. 29.6).

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 ($\Delta U_6 = 0$) при достижении критической концентрации (c_k), которая обратно пропорциональна шестой степени заряда иона-коагулятора (*закон 6-й степени*):

$$c_k = \frac{\text{const}}{z^6}. \quad (29.8)$$

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, неспособных 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 уменьшение ζ -потенциала (см. рис. 29.6, 29.7), что и приводит к коагуляции.

При концентрационной коагуляции наблюдается две основные закономерности, обуславливающие величину s_k :

- 1) влияние заряда иона-коагулятора согласно правилу Шульце–Гарди (см. рис. 29.6);
- 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. 29.7). Наибольший порог коагуляции (и соответственно наименьшая коагулирующая способность) характерен для ионов лития. Это можно объяснить тем, что развитая гидратная оболочка значительно

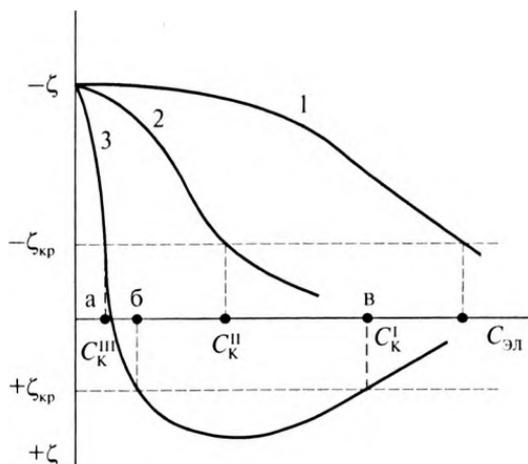


Рис. 29.6. Зависимость ζ -потенциала отрицательно заряженного золя AgI от концентрации введенных электролитов: 1 — KNO_3 , 2 — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Доказательство правила Шульце–Гарди. См. пояснения в тексте

Таким образом, для порогов коагуляции типично лиофобных золей имеем:

$$c_K^I : c_K^{II} : c_K^{III} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729}, \text{ или } c_K^I : c_K^{II} : c_K^{III} = 729 : 11 : 1. \quad (29.9)$$

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. Так, относительно низкие значения потенциала поверхности приводят к снижению значений в правиле значности до z^2 .

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 коагулирующие свойства вне связи с валентностью. Причем часто органические ионы оказывают большее коагулирующее действие, чем соответствующие им по валентности ионы неорганических соединений.

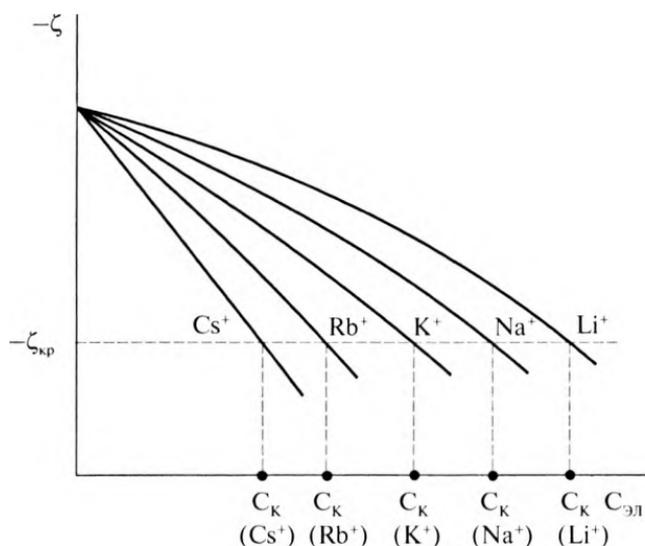


Рис. 29.7. Зависимость ζ -потенциала и порогов коагуляции отрицательно заряженного золья от концентрации однозарядных катионов в лиотропном ряду

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 золью сульфида сурьмы Sb_2S_3 пороги коагуляции для нитратов этих металлов располагаются в последовательности $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Mg^{2+}$.

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, то есть 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

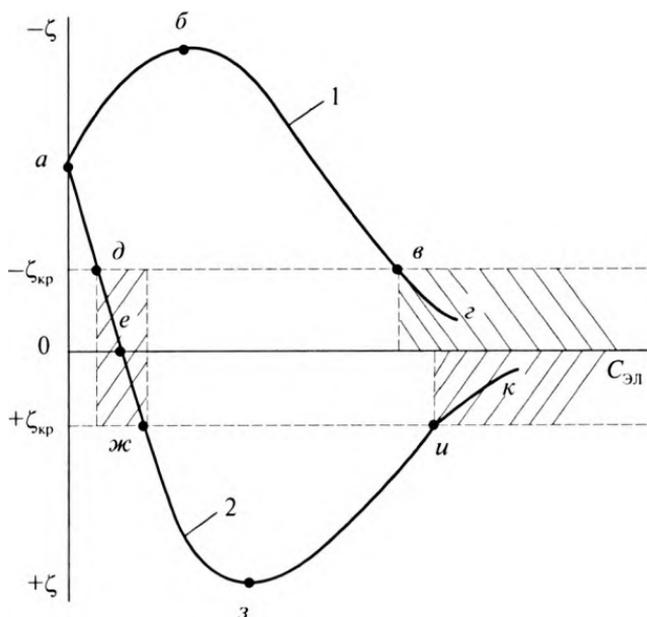


Рис. 29.8. Зависимость ζ -потенциала от концентрации неиндифферентных электролитов, содержащих специфически адсорбирующиеся ионы, заряженные по отношению к заряду коллоидной частицы: 1 — одноименно, 2 — противоположно (на примере отрицательно заряженного золя AgI)

концентрации электролита (рис. 29.8, 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.

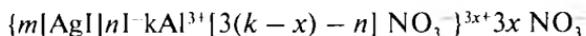
Порог нейтрализационной коагуляции обратно пропорционален квадрату величины заряда z иона-коагулятора:

$$c_k = \frac{\text{const}}{z^2}. \quad (29.10)$$

Неправильные ряды. Многовалентные катионы и анионы обладают способностью не только уменьшать ζ -потенциал и тем вызывать коагуляцию, но и изменять знак ζ -потенциала на противоположный.

Рассмотрим изменение ζ -потенциала отрицательно заряженного золя при добавлении электролита, содержащего ион-коагулятор Al^{3+} (рис. 29.6, кривая 3). Снижение отрицательного ζ -потенциала до критического значения свидетельствует о начале зоны коагуляции, соответствующей c_k^{III} (точка a на рис. 29.6, кривая 3). Затем идет дальнейшее понижение ζ -потенциала, его значение переходит через изоэлектрическую точку, в которой $\zeta = 0$. Происходят перезарядка и повышение уже положительного ζ -потенциала за счет сверхэквивалентной адсорбции Al^{3+} (см. § 27.2). Однако вплоть до положительного значения $\zeta_{\text{кр}}$ в системе наблюдается коагуляция. Таким образом, в области концентрации, соответствующей отрезку ab на рис. 29.6, 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. 29.6, 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 золей 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 золей.

Аналогичным образом на агрегативную устойчивость золя могут действовать и некоторые ПОИ. 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. 29.8, 1, участок *ab*). 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.

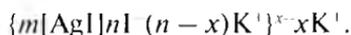
При отсутствии свободных адсорбционных центров ионы I^- добавленного электролита не адсорбируются на поверхности твердых частиц и не влияют на величину φ -потенциала. Однако увеличение концентрации противоионов K^+ приводит к сжатию диффузного слоя, снижению ζ -потенциала до критического (рис. 29.8, 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 ПОИ I^- происходят нейтрализация отрицательных зарядов поверхности частицы и постепенное снижение φ -потенциала.

Параллельно с этим снижается и отрицательный ζ -потенциал (рис. 29.8, 2). При критическом значении ζ -потенциала золь начинает коагулировать по *нейтрализационному* механизму (рис. 29.8, 2, *д*). Дальнейшее прибавление AgNO_3 приводит к переходу через изоэлектрическую точку (ИЭТ), где скачок потенциала между твердой фазой и раствором 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

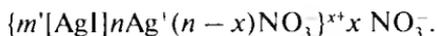
ионов Ag^+ , внешняя — из противоионов NO_3^- . Однако золь обладает еще незначительным ζ -потенциалом и продолжает оставаться агрегативно неустойчивым. Таким образом, в интервале кривой *дж* наблюдается первая зона коагуляции (заштрихованная зона). С дальнейшим увеличением концентрации AgNO_3 положительный 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. 29.8, 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 $\{m'[\text{AgI}]\}^0$.

Мицелла положительного золя после перезарядки:



Коагуляция золью 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 действие электролитов изобразится прямой (рис. 29.9, 1). Это означает, что для начала коагуляции можно взять 100% пороговой концентрации (c_x) 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,

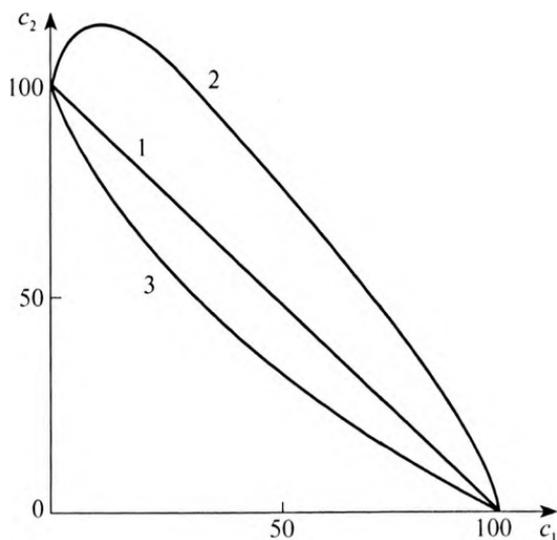


Рис. 29.9. Коагуляция смесями электролитов: 1 — аддитивность коагулирующего действия; 2 — антагонизм или пептизация; 3 — синергизм коагулирующего действия

чем каждого из них в отдельности. Такой зависимости соответствует кривая 2 на рис. 29.9. Антагонизм встречается в том случае, если при взаимодействии ионов в смеси образуются пептизаторы или слабодиссоциирующие частицы, не влияющие на структуру двойного электрического слоя.

Синергизм электролитов проявляется в более эффективном действии смеси, чем каждого электролита в отдельности. Для этого случая характерна кривая 3 (см. рис. 29.9). Синергизм иногда связан с образованием при взаимодействии 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 зелей 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 электро-

нига. Наиболее полно взаимная коагуляция происходит тогда, когда заряды коллоидов, противоположные по знаку, равны между 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 зелей. 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 золя*. Причиной привыкания зелей может быть образование пептизатора или адсорбция ионов, заряженных одноименно с частицей, что приводит к повышению первоначального заряда частиц.

§ 29.7. 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 зелей 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.

Фактически золи приобретают свойства лиофильных дисперсных систем.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают *защитным числом* (S), равным числу миллиграммов сухого ВМС,

защитающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10% раствора NaCl:

$$S = c_{зк} \cdot V_{зк}, \quad (29.11)$$

где $c_{зк}$ — концентрация защитного коллоида, мг/л; $V_{зк}$ — объем раствора, необходимый для предотвращения коагуляции, л.

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 сильное защитное действие оказывают белки: желатин, казеинат натрия (защитные числа 0,01–0,1), а более слабое — крахмал, декстрин, сапонины (защитные числа 20–45). Из табл. 29.1 видно, что защитное действие по отношению к различным коллоидам неодинаково.

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.

Таблица 29.1. 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 |

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-солевые и структурно-механические факторы устойчивости дисперсных систем. Защитное действие коллоида может быть усилено также за счет электростатического фактора при наличии у ВМС ионогенных групп.

Защитное действие ВМС зависит от:

- 1) природы стабилизатора, то есть 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, pH раствора существенным образом влияет на структуру молекул защитного белка; существуют данные о том, что прочность адсорбционных слоев желатина наибольшая вблизи его ИЭТ ($\text{pH} \approx 4,7$).

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, то есть переход раствора полимера в студень, часто называют *желатинированием* или *застудневанием*.

Существуют способы пролонгирования действия лекарственного средства за счет повышения вязкости дисперсионной среды (заключение 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 другие различной концентрации, что позволяет регулировать время пролонгирования (пример — глазные капли в виде 10% раствора сульфацил натрия, пролонгированные 1% МЦ).

Значение коллоидной защиты для биологии, фармации и медицины чрезвычайно велико. Принцип коллоидной защиты используют при получении колларгола, золей серебра, золота и т.д. Частицы колларгола так хорошо защищены, что не коагулируют даже при

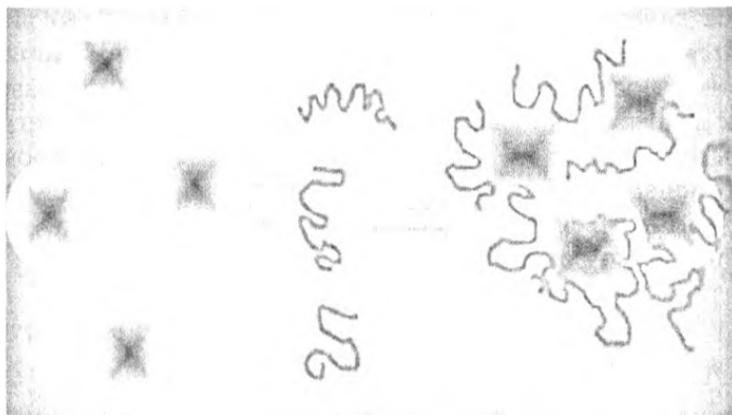


Рис. 29.10. Принципиальная схема связывания частиц дисперсии макромолекулами флокулянта

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 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. 29.10). Часто этому процессу способствует добавление электролита, влияющее на адсорбцию ВМС.

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.

Явление связывания частиц дисперсной фазы полимерами особенно характерно для линейных молекул, несущих адсорбируемые 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, процессы электролитной коагуляции и флокуляции существенно различаются, что обусловлено 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 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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 дестабилизованной.

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?
8. Явная коагуляция золя AgI наступает при добавлении к 10 мл золя одного из растворов: 5 мл 2 моль/л KNO_3 ; 0,6 мл 0,2 моль/л K_2CrO_4 ; 8,5 мл 0,002 моль/л K_3PO_4 . Вычислить пороги коагуляции и определить, какой из электролитов имеет наибольшую коагулирующую способность. Написать формулу мицеллы исходного золя.
Ответ: $C_A(\text{KNO}_3) = 666,7$ ммоль/л; $C_A(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 11,32$ ммоль/л; $C_A(\text{K}_3\text{PO}_4) = 0,92$ ммоль/л. Наибольшую коагулирующую способность имеет K_3PO_4 . Золь заряжен положительно, формула мицеллы: $\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}x\text{NO}_3^-$.

Глава 30

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, поэтому 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.

§ 30.1. АЭРОЗОЛИ И ПОРОШКИ

Аэрозоли — это 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^{-3} 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, окуливания 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 Томсона—Кельвина (см. § 22.4) капли жидкости обладают повышенным давлением по сравнению с p_0 и поэтому испаряются, следовательно, образование туманов происходит в условиях пересыщения; за счет остальдовского 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 газобразной 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 высокотоксичными вредными веществами, вызывающими легочные заболевания и различные виды аллергии. Поэтому широко разрабатываются методы улавливания и разрушения аэрозолей.

Аэрозоли нашли широкое применение в медицине и фармацевтике. 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 другие, поэтому химический состав исходных материалов и порошков не одинаков. Так, порошки сажи и силикагеля получают путем сжигания углеводородов до элементарного углерода и тетрахлорида кремния до SiO_2 .

Порошки, полученные диспергационными методами, обычно полидисперсны. Поскольку степень дисперсности является одной из важнейших характеристик, обуславливающих область применения данного порошка, важнейшим моментом технологии является *фракционирование*, то есть 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 существуют 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 помолу 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 ПАВ. 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, то есть $W_a = 0$, на практике не встречается.

Абразивность порошков и пылей, характеризующая твердость частиц, их форму, размер и плотность, имеет значение в технологических процессах для расчета времени износа оборудования и разработки мер предупреждения истирания стенок аппаратов и трубопроводов.

Электрическая проводимость порошков обычно характеризуется величиной удельного электрического сопротивления ($R_{уд}$) слоя порошка, которое равно электрическому сопротивлению при прохождении тока через куб порошка со стороной, равной 1 м. В зависимости от значения $R_{уд}$ порошки подразделяют на три группы: хорошо проводящие, среднепроводящие и малопроводящие. Электрическая проводимость порошков $\kappa = 1/R_{уд}$ зависит от влажности, температуры, химического состава, размера и плотности упаковки частиц.

Объектами физической химии являются любые системы, в которых *могут протекать* химические превращения. Физическая химия изучает происходящие в этих системах изменения, сопровождаемые 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 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, но 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

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 характеристики 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.

С.С. Воюцкий показал возможность гранулирования сухих порошков. При обкатке в барабане вначале образуются агрегаты-зародыши в результате слипания частиц под действием ненасыщенных силовых полей их поверхности. Затем происходят 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. Классификацию измельченного сырья по дисперсности производят 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 в 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.

§ 30.2. 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, то есть в диапазоне 10^{-7} – 10^{-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 такими для коллоидных растворов — золей.

Благодаря низкой дисперсности суспензии резко отличаются от коллоидов по молекулярно-кинетическим и оптическим свойствам. Явления диффузии и осмоса не свойственны суспензиям, частицы хорошо видны в оптический микроскоп и различимы невооруженным глазом, 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 добавлением 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 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 полимерными, высокомолекулярными ПАВ, что обусловлено явлением коллоидной защиты (см. § 28.7). При этом не только повышается агрегативная устойчивость, но и замедляется седиментация, так как повышается вязкость дисперсионной среды. В качестве стабилизаторов широко используют гидрофобизированных (тальк, стрептоцид, сульфодиметоксин) и гидрофобных суспензий (ментол, тимол, камфора) в фармацевтической практике применяют желатозу, крахмал, МЦ, синтетические полисахариды (аубазидан, ксантан), твины, спены, яичный порошок и другие в зависимости от области применения и степени гидрофобизации поверхности частиц суспензии. Часто стабилизацию суспензий осуществляют смесь 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, используемые в фармацевтической практике, линименты синтомициновый, стрептоцидовый, новоциллин и другие; взвеси лиофильных набухающих веществ (танальбин) и лиофобных веществ (камфоры, фенилсалицилата, ментола, серы и др.).

Помимо сильно выраженной седиментации для суспензий характерны такие процессы, как *флотация*, *фильтрация* и *кольматация*. Явление флотации рассмотрено в § 21.6. 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 других 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 диспер-

сионной 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*.

§ 30.3. 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 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 дисперсной фазы; их обозначают условно *м/в*;
 - 2) *обратные* (эмульсии II рода) имеют неполярную дисперсионную среду и полярную дисперсную фазу; их условное обозначение *в/м* (рис. 30.1).

Для определения *типа* эмульсий существует ряд методов.

- ▶ Разбавление или смешение. Эмульсия может быть разбавлена тем компонентом, который образует дисперсионную среду. Так, если

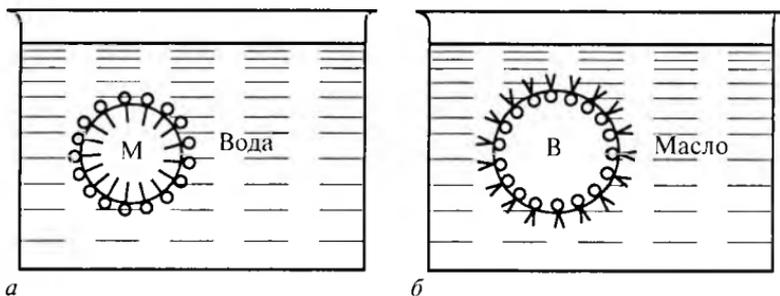


Рис. 30.1. Типы эмульсий: *a* — прямая эмульсия (м/в); *б* — обратная эмульсия (в/м)

при добавлении эмульсии в воду наблюдается смешение капли эмульсии с водой, то эмульсия прямая, при отсутствии смешения — обратная.

- ▶ Избирательное окрашивание одной из фаз эмульсии красителем. 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 несlišком 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:

$$C_{\text{дф}} = \frac{V_{\text{дф}}}{V_{\text{дф}} + V_{\text{дс}}} 100\%, \quad (30.1)$$

где $C_{\text{дф}}$ — объемная концентрация дисперсной фазы, %; $V_{\text{дф}}$ — объем дисперсной фазы; $V_{\text{дс}}$ — 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% 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 *сотоподобное* строение (рис. 30.2). 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 максимально возможная концентрация дисперсной фазы, называют *предельными* или предельно концентрированными. При этом минимальная толщина прослоек между каплями дисперсной фазы должна быть

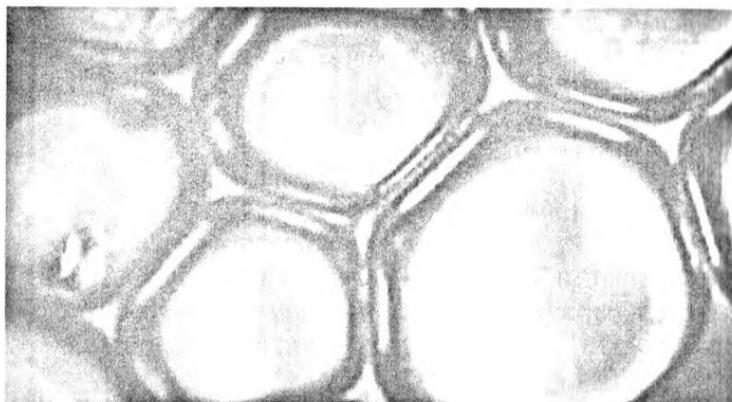


Рис. 30.2. Высококонтрированная эмульсия

не менее 10 нм, поскольку при дальнейшем уменьшении толщины 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 самоэмульгируемые эмульсии с очень низким поверхностным натяжением (до 10^{-4} – 10^{-5} Дж/м²). Такие самопроизвольные, или *критические*, эмульсии существуют только или в присутствии большого количества ПАВ или при определенных температурных условиях. Например, водорастворимые масла получают при добавлении к минеральным маслам до 40% натриевых мыл¹.

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.

¹ Критическими эмульсиями принято называть системы, образующиеся самопроизвольно при контакте жидкостей вблизи $T_{кр}$ (критической температуры смешения, при которой поверхностное натяжение на границе раздела фаз чрезвычайно мало). Критические эмульсии термодинамически устойчивы только в очень узком интервале температур.

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, то есть 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. § 30.1), создающими при адсорбции ДЭС.

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 снижается также поверхностное натяжение, но прямой зависимости 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 сил межмолекулярного притяжения. Радиус этого действия составляет около $6 \cdot 10^{-10}$ 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 $6 \cdot 10^{-10}$ 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, то есть молекулы ПАВ не должны десорбировать ни в одну из фаз.

так и с малыми числами ГЛБ. Выполнение компонентами смеси различных функций (например, обеспечение наиболее плотной упаковки адсорбционно-сольватных слоев и создание прочного структурно-механического барьера) усиливает стабилизирующее действие эмульгаторов.

При подборе композиций из эмульгаторов-ПАВ следует обращать внимание на следующие факторы.

1. В композицию ПАВ не должны входить компоненты-апатогены.
2. Наличие большого количества электролита может повлиять на устойчивость эмульсии м/в (за счет дегидратации полярной части эмульгатора).
3. Последующее использование эмульсии при температурах, отличных от исходной. В этом случае проявляется такая характеристика, как *температура обращения фаз (ТОФ)*¹ — температура, при которой уравниваются действия гидрофильных и гидрофобных частей эмульгатора (при этом изменяется и его число ГЛБ).

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 эмульсией и удалении дисперсионной среды. Адсорбция высокомолекулярных ПАВ практически необратима, но 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

¹ В ряде источников вместо ТОФ встречается обозначение ТИФ — температура инверсии 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 от 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 рассмотрен в § 31.2. 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 тип м/в и тип в/м. Чтобы получить эмульсию определенного типа, необходимо создать некоторый дисбаланс 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 пенев (эфир сорбитана с жирными кислотами), Т-2 (смесь эфиров стеариновой кислоты и ди- или 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, плюроники.

Число ГЛБ не является неизменной характеристикой, определяющей действие ПАВ как эмульгатора. В настоящее время преимущественно используют композиции из ПАВ как с высокими,

(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. § 21.6). 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. 30.3). Согласно 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 K- 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,

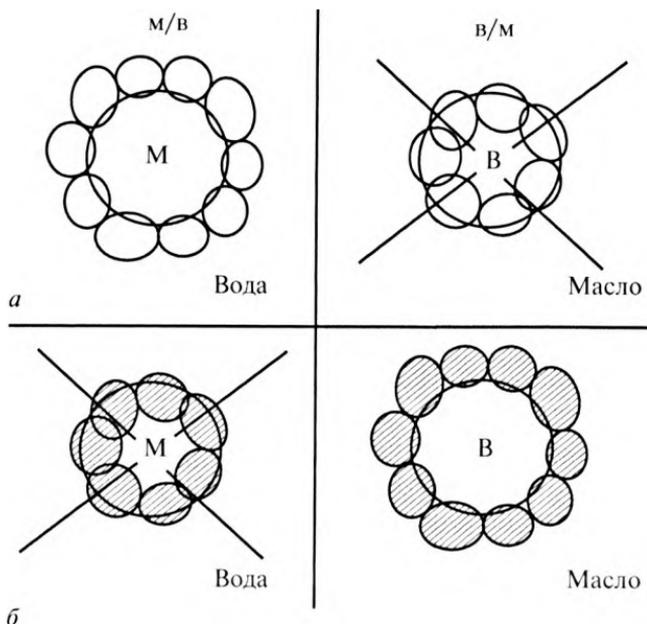


Рис. 30.3. Стабилизация эмульсии порошками: *a* — гидрофильный порошок; *б* — гидрофобный порошок (перечеркнутые эмульсии существовать не могут)

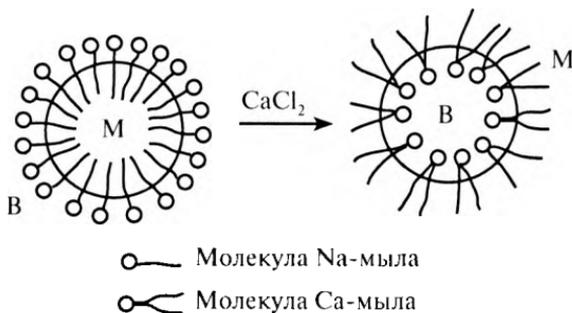


Рис. 30.4. Обращение фаз эмульсий

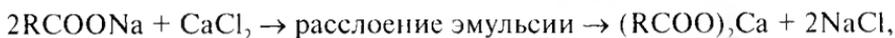
что поверхность раздела по отношению к одной фазе становится выпуклой (эта жидкость является непрерывной фазой), другая сторона вогнута, она обращена к жидкости, служащей дисперсной фазой (рис. 30.4). Именно поэтому для эмульсий, стабилизированных К-мылами, дисперсионной средой является вода, для эмульсий 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 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. Однако 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) (см. рис. 30.4).

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.

Эмульгирование проводят в специальных аппаратах — эмульгаторах и роторно-пульсационных аппаратах (РПА). При колебаниях

высокой мощности вместо эмульгирования может произойти *деэмульгирование* — разрушение эмульсии.

К разрушению эмульсий ведут коалесценция, коагуляция, обращение фаз, а также седиментация — всплывание или оседание капель дисперсной фазы, приводящее к образованию слоя «сливок», который путем перемешивания можно снова распределить по всему объему.

Коалесценцию можно вызвать различными методами: механическими, физическими и химическими. К физическим методам относится центрифугирование — широко применяемый метод разделения фаз эмульсий.

К коалесценции приводит фильтрация через ворсистые ткани, смачиваемые жидкостью дисперсной фазы; разбавление эмульсий растворами электролитов; добавление минеральных кислот, высших спиртов и эфиров; внесение эмульгатора противоположного типа; изменение природы эмульгатора действием химических реагентов и т.д.

Значение эмульсий для фармации. Эмульсии играют очень большую роль в жизнедеятельности человека. Как правило, жиры вводят в организм в виде прямых эмульсий (молоко) или они эмульгируют в организме. Так, при пищеварении эмульгирование начинается уже в полости рта и продолжается в желудке и кишечнике. Растворы солей желчных кислот, присутствующие в кишечнике, обладают настолько низким поверхностным натяжением (около 10^{-5} Дж/м²), что возможно практически самопроизвольное диспергирование жиров. Эритроциты крови по ряду свойств также можно отнести к гидрофобным эмульсиям, стабилизированным белками, аминокислотами и солями, которые при естественном значении рН придают поверхности некоторый отрицательный заряд. При патологических состояниях в крови изменяется белковый и ионный состав, в результате которого изменяется структура защитного слоя, понижается агрегативная устойчивость. Как следствие, увеличивается скорость оседания эритроцитов, поэтому по величине РОЭ (реакции оседания эритроцитов) можно судить о наличии ряда заболеваний.

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 обусловлены 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 несмешиваемых 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.

§ 30.4. ПЕНЫ

Пены — гетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из пузырьков газа, распределенных в жидкой¹ дисперсионной среде. Внутри пузырька газа, находящегося в объеме жидкости, из-за капиллярного давления [см. (22.28)] 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, в которых жидкая среда образует тонкие пленки между пузырьками газа. Такая структура пен сближает их с высококонцентрированными эмульсиями (рис. 30.5). 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 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.

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.

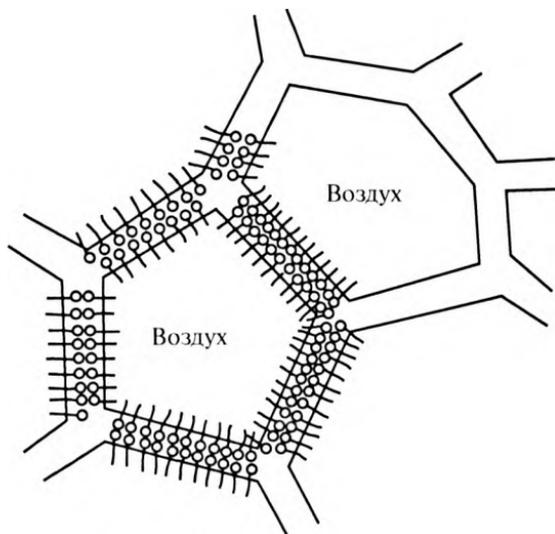


Рис. 30.5. Схема строения пены

В качестве пенообразователей можно использовать различные ПАВ. Пенообразователи делят на два типа.

1. *Первого рода* (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, полиакриламины 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 рассчитывают как отношение объема пены V_n к объему раствора ПАВ ($V_{\text{ж}}$), пошедшего на ее образование: $\beta = V_n/V_{\text{ж}}$. «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 применяют твердые пены: пенопласты, пеностекло; природную твердую пену — пензу. В фармацевтической практике используют пенные аэрозоли в качестве кровоостанавливающих средств, пенные препараты против воспаления кожных покровов, ожогов и т.п.

§ 30.5. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ФАРМАЦИИ

Вопросы экологии в настоящее время являются, пожалуй, самыми обсуждаемыми и насущными как в научном сообществе, так и в общественной среде. По определению экология — наука об отношении организмов или групп организмов к окружающей среде или наука о взаимоотношении между живыми организмами и средой их обитания. Среда обитания, как известно, изначально созданная самой природой, состоит из дисперсных систем — в литосфере, гидросфере, атмосфере и, естественно, биосфере практически существуют все виды рассматриваемых в коллоидной химии дисперсий. С развитием производства усиливается вмешательство человека в природу, причем в силу объективных причин, в том числе технологических, создаются не только нужные для жизнедеятельности продукты, но и побочные, как правило, чуждые природной среде. Существуют данные, что в мировой промышленности используют более 500 тыс. химических соединений, из них около 40 тыс. являются вредными, 12 тыс. обладают токсическими свойствами. Помимо этого, в окружающую среду выделяются полупродукты производства, выбросы как в дисперсной (аэрозоли, эмульсии, взвеси, лиозоли), так и в молекулярной форме, продукты жизнедеятельности и др.

Экология как наука тесно связана не только с биологией, но и с небиологическими науками, появились такие понятия, как «химическая экология», «медицинская экология» и др. Защита окружающей среды, очистка ее от побочных продуктов технического прогресса — одна из основных задач человечества в настоящее время. Если рассматривать данную проблему только с позиций химических наук, то следует признать, что ведущая роль среди химических дисциплин в очистке и утилизации принадлежит именно коллоидной химии. Коллоидно-химические основы охраны окружающей среды обусловлены следующим.

1. Почти все способы удаления молекул, ионов, коллоидных частиц различной природы основаны на коллоидно-химических принципах и методах очистки.
2. Используемые при очистке адсорбенты, поглотители, фильтры и другие являются дисперсными системами, а в основе механизма их действия лежат поверхностные явления — адсорбция, ионный обмен и пр.

В общем виде, используя знания о видах и особенностях свойств различных дисперсных систем, напомним о способах их разрушения.

Гидрозоли и суспензии. Очистку сточных вод от таких дисперсных систем (как минеральных, так и органической природы) производят преимущественно за счет процессов седиментации с последующим отделением осадка и его утилизацией. В случае высокодисперсных гидрозолей, размер частиц дисперсной фазы которых недостаточно велик для «естественной» седиментации, процессу осаждения предшествует стадия коагуляции или флокуляции с целью укрупнения частиц и увеличения скорости седиментации.

В качестве примера можно привести следующие данные: оседание частиц кварца радиусом 10 нм (10^{-8} м) в воде на 1 см происходит за 320 дней, а при увеличении радиуса в десять раз до 100 нм — всего за 77 ч. Знание особенностей и закономерностей процессов коагуляции позволяет подобрать наиболее эффективный и безопасный реагент. Так, для электролитной коагуляции выбор электролита-коагулятора в значительной мере обусловлен правилом Шульце—Гарди (§ 29.6). Выбор и использование флокулянтов, действие которых основано на связывании частиц дисперсной фазы полимерами (§ 29.7) и получении рыхлого объемного осадка, зачастую оказывается более экономически и экологически обоснованным.

Аэрозоли, которые в значительном количестве производственных процессов выбрасываются в окружающую среду, также могут быть удалены коллоидно-химическими методами. В отличие от гидрозолей, благодаря газообразной дисперсионной среде, аэрозоли менее седиментационно устойчивы, но высокая дисперсность и воздушные потоки способствуют их распространению. Для разрушения аэрозолей применяют методы коагуляции, например при конденсации паров воды в среде аэрозоля, когда частицы аэрозоля, являясь центрами конденсации, укрупняются, коагулируют и, как следствие, оседают. Широко используют методы улавливания мелких частиц, например осаждение частиц на фильтрующую основу под действием электрического поля (электрофилтры).

Пены и эмульсии зачастую являются побочным продуктом производственного процесса. Разрушение таких дисперсных систем и дальнейшее разделение их на составляющие (отделение чистых жидкостей, стабилизаторов) также связано с представлениями об их строении и о способах стабилизации и разрушения (§ 30.3, 30.4). В основе химических методов разрушения лежит знание об устранении основного фак-

тора их устойчивости — стабилизатора, преимущественно ПАВ или ВМС. Разрушение слоев стабилизатора (растворители, неорганические соли, ПАВ определенного типа и др.) приводит к расслоению эмульсий и гашению пен.

В то же время широко применяют коллоидно-химические методы и для удаления растворенных веществ. Преимущественно они основаны на использовании ведущего поверхностного явления — адсорбции. Типы адсорбции (молекулярная, ионная, хемосорбция и др.) (гл. 22), а также процессы, ими обусловленные (флотация, разделение), существенным образом влияют на выбор адсорбента и условия процесса очистки. Например, на ионообменной адсорбции основаны ионообменная хроматография, водоподготовка и очистка сточных вод с помощью ионообменных смол, выделение ценных металлов, лекарственных средств и т.д. Очистку газов, особенно от органических веществ, также производят адсорбционным методом, преимущественно на активированных углях разной пористости и цеолитах.

Особенностью химико-фармацевтической промышленности являются быстрая сменяемость номенклатуры лекарственных средств и, как следствие, более гибкое реагирование на изменение методов очистки и улавливания выбросов и отходов производства. Кроме того, зачастую предприятия имеют дело со взвешенными и с растворенными органическими веществами, содержащими соединения, несовместимые с качеством природных вод даже в микроколичествах (цитостатики, некоторые виды антибиотиков, детергенты и др.).

Выбросы в атмосферу при производстве синтетических лекарственных препаратов в основном содержат пары растворителя, оксиды азота, серы, пары и аэрозоли кислот (соляной, серной). При производстве лекарственных средств в форме таблеток, мазей источниками аэрозолей служат аппараты, применяемые при их изготовлении (вибросита, сушилки-грануляторы и пр.). При производстве аэрозольных лекарственных средств воздух может загрязняться различными пропеллентами.

Сточные воды химико-фармацевтической промышленности образуются как непосредственно в технологических процессах, так и при промывке оборудования. Причем количество и качество сточных вод зависят от многих параметров производства, в частности от вида сырья и вырабатываемой продукции, совершенства технологического процесса, нормативных значений потерь химикатов и др.

В почву загрязняющие вещества могут попадать различными путями: из атмосферного воздуха в виде аэрозоля, с водой и при размещении отходов, причем одними из основных источников загрязнения почвы твердыми и жидкими отходами являются лечебно-профилактические учреждения (ЛПУ).

Помимо загрязнений, возникающих при производстве лекарственных средств, существует и проблема утилизации и регенерации отходов. Это отходы не только производства, но и ЛПУ больниц и диспансеров, медицинских НИИ, аптек и т.д. Все отходы здравоохранения разделяются на пять классов опасности (табл. 30.1).

Для фармацевтических предприятий и аптечных учреждений наиболее характерны отходы классов А и Г.

Поскольку наиболее важна проблема очистки сточных вод, то следует сказать, что среди трех групп методов (механические, химические и физико-химические) методы коллоидной химии занимают особую позицию как за счет аппаратурного оформления, так и потому, что зачастую не только очищают, но и выполняют дополнительные функции (выделение ценных примесей, деминерализация и др.).

Флотация с выделением воздушных пузырей (см. § 21.6). Образующиеся пузырьки воздуха закрепляются на загрязнении, после чего вод

Таблица 30.1. Классификация отходов лечебно-профилактических учреждений

| Класс А, неопасные | Класс Б, опасные (рискованные) | Класс В, чрезвычайно опасные | Класс Г, отходы, близкие к промышленным | Класс Д, радиоактивные отходы |
|--|--|---|---|---|
| Мебель, неинфицированная бумага, пищевые отходы и т.д. | Материалы, загрязненные выделениями, операционные органические отходы, отходы микробиологических лабораторий, вивариев и др. | Материалы, контактирующие с инфекционными больными, отходы микробиологических больниц и пациентов с рядом групп заболеваний и др. | Просроченные лекарственные средства и отходы лекарственных и диагностических препаратов, дезинфицирующие средства. Химические реактивы, ртуть-содержащие предметы | Все виды отходов, содержащие радиоактивные компоненты |

никий флотокомплекс отделяется в виде пены на поверхности жидкости и отводится для последующего разрушения.

Коагулирование производят преимущественно гидролизующими минеральными солями многовалентных катионов (для отрицательно заряженных дисперсий), чаще всего сернистым алюминием. Для образования хлопьевидного осадка в результате флокуляции в настоящее время используют активную кремнекислоту и полиакриламид. Высокомолекулярные катионные флокулянты (ВА-2, ВА-102) более эффективны, но малодоступны.

Адсорбцию по молекулярному механизму проводят при глубокой очистке. В качестве адсорбента применяют в основном активированные угли различных марок, которые являются универсальными адсорбентами по отношению к большому количеству загрязняющих веществ как за счет высокоразвитой поверхности (удельная поверхность достигает тысяч $\text{м}^2/\text{кг}$), так и за счет гидрофобности (что благоприятно для адсорбции малополярных примесей).

Адсорбция в форме ионного обмена одновременно обеспечивает очистку и деминерализацию воды, утилизацию примесей. В обоих видах адсорбции также возможна неоднократная регенерация адсорбентов.

Мембранные методы — электродиализ, ультрафильтрация и обратный осмос (см. § 28.3), как правило, не требуют химических реагентов. При этом если электродиализ применяют для очистки от неорганических солей и опреснения, то ультрафильтрация и обратный осмос также позволяют очищать воду от коллоидов и органических веществ (например, антибиотиков).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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 лиозолой?
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.
7. При проведении опыта по получению эмульсии в одну пробирку налили 2 мл толуола и 1 мл воды, в другую — 2 мл толуола и 1 мл 2% водного раствора натриевого мыла. Где образуется устойчивая эмульсия, какого типа и почему? Рассчитать концентрацию устойчивой эмульсии.

Ответ: Во второй пробирке получена прямая 66,7% эмульсия.

8. Приведите примеры практического использования в фармацевтической практике микрогетерогенных систем.
9. Удельная поверхность частиц гидрофобной суспензии $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Сколько граммов ВМС следует добавить, чтобы создать защитные монослои 100 мл (плотность принять за единицу) данной суспензии, если известно, что посадочная площадка ВМС составляет $0,6 \text{ нм}^2$, а его молекулярная масса — 5000. Концентрация золя — 0,2 мас. %.

Ответ: 40 мг.

Глава 31

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА. КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

§ 31.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Поверхностно-активные вещества, 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 накапливанию 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 используют 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. § 31.2).

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 — сульфогруппы 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 — $[\text{RN}^+\text{H}_3]\text{Cl}^-$, четвертичных аммониевых оснований — $[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{Cl}^-$, алкилпиридиновых соединений. Поверхностно-активные ионы таких веществ заряжены положительно.

КПАВ 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 (в кислой среде) или анионные (в щелочной среде) ПАВ.

Цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества содержат положительно заряженную (например, аммониевую) и отрицательно

заряженную (например, карбиксилат-ион) группы. К ним относятся N-алкилпроизводные аминокислот (глицин, бетаин), имидазолины. Зwitter-ионные ПАВ занимают промежуточное положение между попогенными и неионогенными ПАВ.

Неионогенные — НПАВ. Это вещества, молекулы которых не диссоциируют на ионы. Молекулы НПАВ гидрофильны, поскольку образуются, например, при взаимодействии высших спиртов, кислот или фенолов с несколькими молекулами оксида этилена. В результате получаются 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 аккумулировать 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»¹. 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:



Следует, однако, помнить, что судить о токсичности ПАВ по природе функциональных группировок не всегда корректно, важно

¹ Выбросы ПАВ в окружающую среду могут нанести существенный вред, поэтому важную роль в использовании и производстве ПАВ играет *биоразлагаемость* — время снижения концентрации ПАВ в определенное число раз. Так, наибольшую способность к биоразложению (под действием микроорганизмов) проявляют ПАВ с линейной углеводородной цепью.

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 ПАВ способны к адсорбции на границе раздела фаз. Однако некоторые ПАВ проявляют еще одно важное свойство — самоагрегацию в растворах с образованием мицелл (см. § 31.3). Такие ПАВ, обладающие достаточно длинной углеводородной цепью, называют *мицеллообразующими* или *коллоидными* ПАВ.

§ 31.2. ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. ЧИСЛО ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНОГО БАЛАНСА

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 заключается в том, что в молекуле любого ПАВ существует определенное соотношение, то есть 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. 31.1). Величину ГЛБ (по Дэвису) находят по групповым числам атомных группировок, входящих в молекулу ПАВ:

$$N_{\text{ГЛБ}} = 7 + \sum n \Delta_i, \quad (31.1)$$

где n — число одинаковых групп; Δ_i — групповое число групп (для гидрофильных групп $\Delta_i > 0$, для гидрофобных — $\Delta_i < 0$).

Фактически число ГЛБ, определяя взаимодействие с различными жидкостями, отражает растворимость ПАВ в воде (c_w) и «масле» (c_m). Тогда ГЛБ можно представить в виде:

$$N_{\text{ГЛБ}} = 7 + 0,36 \ln \left(\frac{c_w}{c_m} \right). \quad (31.2)$$

Таблица 31.1. Групповые числа атомных группировок (по Дэвису)

| Гидрофильные группы | Δ_i | Гидрофобные (липофильные) группы | Δ_i |
|---------------------|------------|---|------------|
| OSO ₂ 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 |

Таблица 31.2. Влияние числа гидрофильно-липофильного баланса на характер диспергируемости в воде и область применения поверхностно-активных веществ

| Область ГЛБ | Способность диспергировать 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 |

Таким образом, согласно (31.2) 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 предложены 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, позволяющим 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. 31.2).

§ 31.3. МИЦЕЛЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ. КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Многие ПАВ — мыла, моющие агенты (детергенты), танины (или таннины — 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. 31.1).

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, то есть вызывать обратимые переходы:

Истинный раствор \leftrightarrow Коллоидный раствор \leftrightarrow Гель (студень)
 (молекулярный, (мицеллярный) (связнодисперсная
 ионный) система)

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. С образованием таких мицелл снижается свободная энергия Гиббса системы преимущественно за счет роста ее энтропии при

¹ Ранее такие вещества называли полуколлоидами, таким образом подчеркивая, что в растворе они могут находиться как в виде молекул или ионов, так и в виде коллоидных частиц (мицелл).

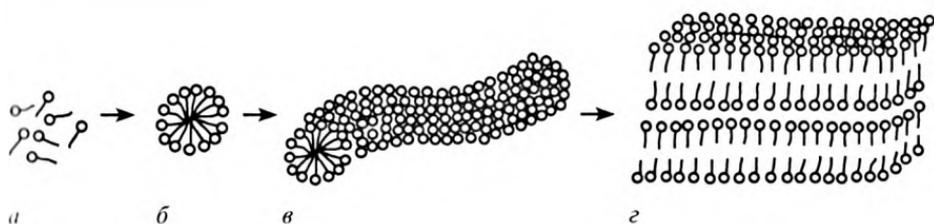


Рис. 31.1. Различные стадии мицеллообразования в растворе поверхностно-активных веществ: *a* — мономеры; *б* — сферическая мицелла; *в* — цилиндрическая мицелла; *г* — пластинчатая мицелла

разупорядочивании структуры воды в гидрофобном взаимодействии. 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 агрегаций простейшей (сферической) мицеллы додецилсульфата натрия равно 90, лаурата натрия — 56; мицеллярные массы равны 26 000 и 12 400 соответственно.

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. 31.2), в которых молекулы ПАВ обращены своими гидрофобными частями к растворителю. Число агрегаций в обратных мицеллах гораздо ниже, чем в прямых. За образование полярного ядра обратной мицеллы отвечают силы диполь-дипольного взаимодействия и возможные водородные связи. Мицеллообразованию в неполярных средах может способствовать наличие воды, связывающей полярные группы, которая окажется в результате в ядре мицеллы. В настоящее время мицеллярные растворы данного типа широко используют как нанореакторы.

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)*.

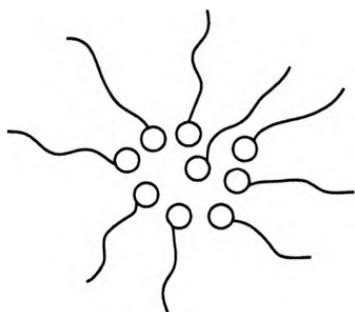


Рис. 31.2. Строение обратной мицеллы поверхностно-активного вещества

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 (около 1–3 нм), размеры их растут. Когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель (см. рис. 31.1). Концентрацию ПАВ, при которой коллоидный раствор ПАВ

золе 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. 31.3). По этой причине 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. 31.3, кривая 2). Резкий спад молярной электропроводности растворов ионогенных ПАВ после ККМ обусловлен понижением подвижности мицелл в электрическом поле по сравнению с отдельными ионами (рис. 31.3, кривая 1). Аналогично образование мицелл останавливает рост осмотического давления (рис. 31.3, кривая 4) и т.д.

Факторы, влияющие на ККМ.

В водных растворах образование прямых мицелл подчиняется ряду закономерностей.

1. Влияние природы ПАВ

- 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.

- В гомологических рядах с увеличением молекулярной массы ПАВ величина ККМ уменьшается примерно обратно пропорционально поверхностной активности ($ККМ \sim 1/g$). Для соседних гомологов отношение ККМ имеет значение, близкое к коэффициенту правила Дюкло–Траубе

$$\frac{(ККМ)_n}{(ККМ)_{n+1}} \approx \beta = 3,2.$$

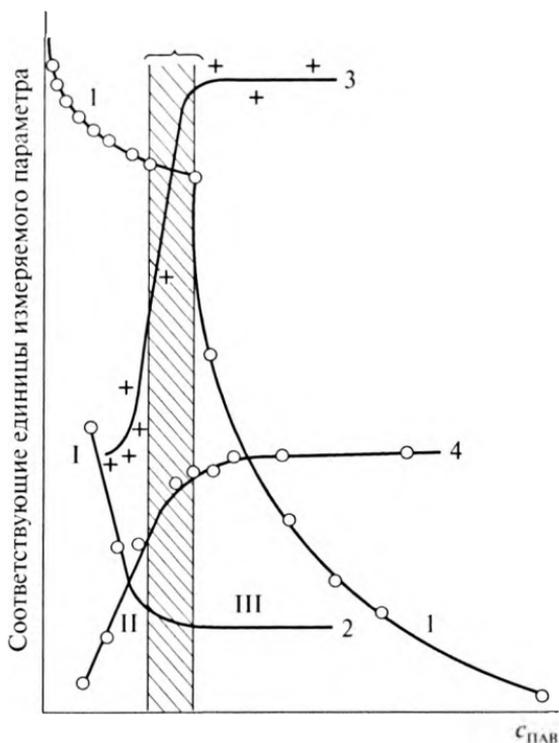


Рис. 31.3. Зависимость свойств раствора мицеллообразующего поверхностно-активного вещества от его концентрации: 1 — молярная электропроводность; 2 — поверхностное натяжение; 3 — моющая способность; 4 — осмотическое давление

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 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+$. 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 $T = \text{const}$:

$$\ln \text{ККМ} = A - Bn_c - K \ln c_{эл}, \quad (31.3)$$

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.

Многие длинноцепочечные ПАВ при стандартной температуре ввиду трудной растворимости не образуют мицеллярные растворы.

Для них мицеллообразование начинается с некоторой достаточно высокой температуры T_k , называемой *точкой Крафта*. Ниже этой температуры растворимость ПАВ настолько мала, что не достигает ККМ.

Солюбилизация. Интересным и важным свойством водных растворов ПАВ, в которых присутствуют мицеллы, является их способность растворять значительные количества нерастворимых в воде углеводов 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):

$$s = \frac{n_s}{n_{\text{ПАВ}}}, \quad (31.4)$$

где n_s — число молей солюбилизата в системе; $n_{\text{ПАВ}}$ — число молей ПАВ, находящегося в мицеллярном состоянии. Относительная солюбилизация может достигать значительных величин. Например, *n*-октан при комнатной температуре имеет растворимость в воде не более 0,0015%, а в мицеллярном (10%) растворе олеата натрия — до 2%. Причем количество солюбилизированного вещества растет с увеличением концентрации ПАВ, в то время как относительная солюбилизация остается постоянной вплоть до концентраций ПАВ, соответствующих изменению форм мицелл.

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.

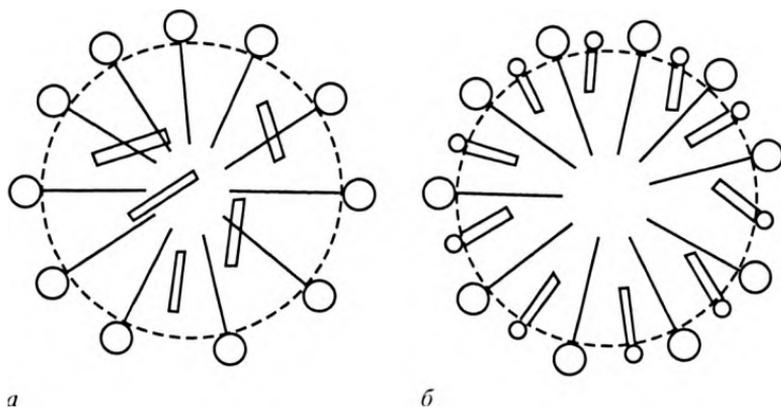


Рис. 31.4. Солюбилизация в прямых мицеллах поверхностно-активного вещества
а — неполярное вещество; *б* — полярное вещество

Размещение молекул солюбилизата внутри мицелл зависит от их химической природы. Предельные углеводороды концентрируются в ядре прямых мицелл (рис. 31.4, *а*), ароматические — между ядром мицеллы и ее периферической (полярной) частью, слабополярные вещества с относительно короткой цепью закрепляются вблизи оболочки (рис. 31.4, *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, то есть изменению мицелл, их перестройке, направленной ориентации в различных полях, структурообразованию, а также их влияние на протекание биохимических реакций, являются важнейшими свойствами, обуславливающими 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 оказывают сильное моющее действие. При сухой химической чистке происходит солюбилизация обратными мицеллами полярных загрязне-

ний 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 А и Е. Присутствие мицелл ПАВ изменяет скорость всасывания лекарств, уменьшает концентрацию свободного лекарства. Солюбилизатором являются Твин-80, желчные кислоты и т.д. При использовании Твин-80 получены инъекционные растворы гормонов (взамен таблеток), водные растворы камфоры (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 камфорой водные растворы, назначаемые больным при сердечно-сосудистых заболеваниях, плохо рассасываются и нередко образуют олеомы — опухоли, которых нет при введении водных растворов камфоры.)

Однако применение солюбилизованных систем в медицине требует чрезвычайной осторожности. Слишком высокие концентрации ПАВ могут повреждать ткани и снижать терапевтическую активность лекарства. Тем не менее 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 воду, окруженную одним или несколькими бислоями из молекул фосфолипидов или сфинголипидов (рис. 31.5). 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

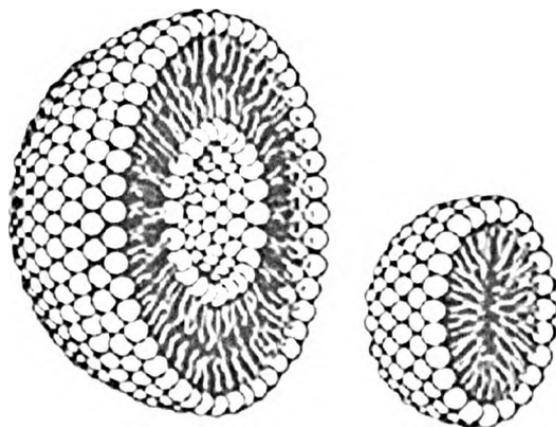


Рис. 31.5. Липосома (бислойная) (а) и прямая мицелла (б)

структур, так и носителей различных лекарств, солюбилизированных 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 являются химические реакции в мицеллах. В мицеллярных растворах и микроэмульсиях локальные концентрации солюбилизированных 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 исследуют также как модель ферментативного катализа.

§ 31.4. ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 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 к воздействию 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 (с $n_c = 12-18$) 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), плюроники (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.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Какое строение имеют мицеллы ПАВ в разбавленном и концентрированном водном растворе? Отличаются ли они 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? Используют ли это явление на практике?
6. Построить изотерму поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ на границе с воздухом при 293 К по приведенным ниже данным. (Поверхностное натяжение воды при данной температуре $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.)

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $c_{\text{ПАВ}} \cdot 10^3,$ моль/л | 0,2 | 0,5 | 1,0 | 1,4 | 1,8 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 7,0 | 8,0 | 9,0 |
| $\sigma \cdot 10^3,$ Дж/м ² | 67,3 | 61,0 | 54,0 | 49,9 | 46,7 | 45,1 | 40,6 | 38,3 | 36,8 | 36,5 | 36,4 | 36,3 | 36,3 |

Объяснить ход полученной зависимости, определить величину ККМ.

Ответ: $\text{ККМ} \approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.



Раздел 8

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
И ИХ РАСТВОРЫ**

Растворы высокомолекулярных соединений принципиально отличаются от коллоидных систем. Растворы ВМС (*молекулярные коллоиды*) представляют собой гомогенные термодинамически устойчивые обратимые системы, образующиеся самопроизвольно при растворении ВМС в хорошо взаимодействующем 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).

Глава 32

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 32.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. СТРУКТУРА, ФОРМА И ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

К высокомолекулярным веществам относят соединения с молекулярной массой около 10^4 – 10^6 и выше. Они могут быть природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получаются 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: линейную, разветвленную, пространственную.

Линейные полимеры (натуральный каучук) построены из длинных цепей одномерных элементов (рис. 32.1, *а*).

Разветвленные полимеры имеют цепи с боковыми ответвлениями (рис. 32.1, *б*). Так построены молекулы крахмала.

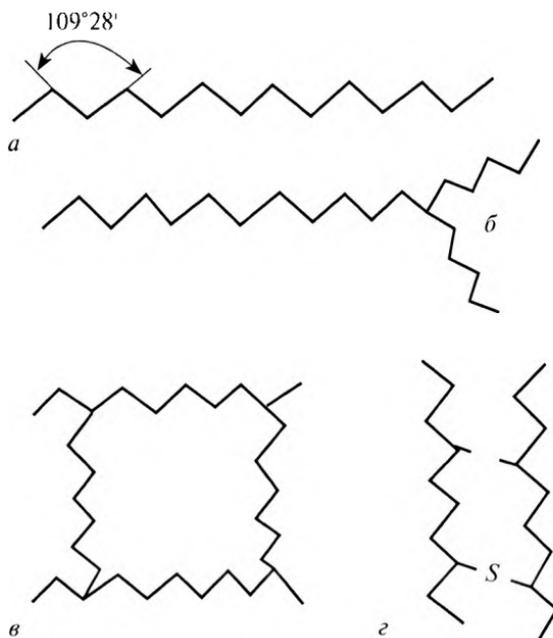


Рис. 32.1. Схемы строения макромолекул полимеров: а — линейный; б — разветвленный; в — пространственный; г — сшитый

Пространственные полимеры представляют собой трехмерную сетку (рис. 32.1, в), которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями (например, формальдегидные смолы). Из пространственных полимеров в особую группу выделяют полимеры со сшитой структурой, цепи которых сшиты короткими мостиковыми химическими связями через атомы кислорода или серы (рис. 32.1, 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 около сотен кДж/моль), и *межмолекулярное взаимодействие*, обуславливающее «сцепление» отдельных макромолекул. Межмолекулярное взаимодействие обусловлено наличием более слабых сил (вандерваальсовых, водородных и др.) с небольшой энергией — порядка единиц или десятков кДж/моль.
2. Гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

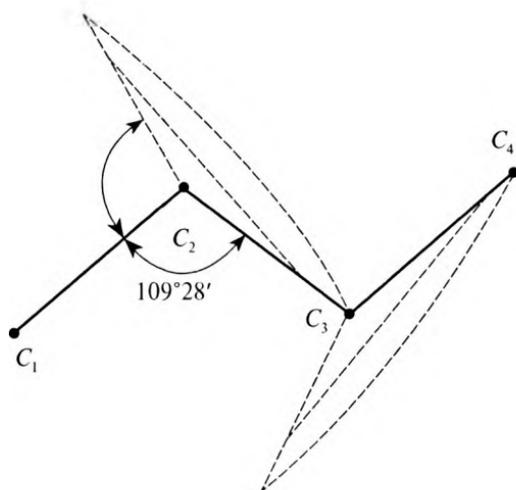


Рис. 32.2. Вращение звеньев макромолекулы с фиксированным валентным углом

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. 32.2). 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 конформации 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. 32.3). Молекулу этана, состоящую из двух групп СН_3 , можно представить как комбинацию из двух тетраэдров, соединенных вершинами, при которых отсутствуют атомы водорода. Место соединения этих вершин соответствует одинарной

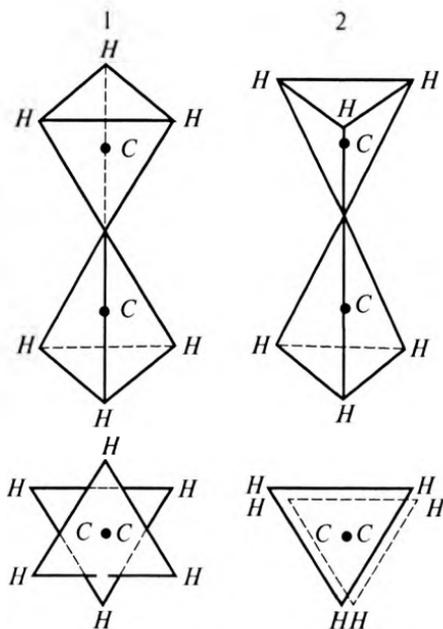


Рис. 32.3. Схема пространственного расположения атомов в молекуле этана

валентной связи С—С, вокруг которой звенья могут свободно вращаться и занимать различные положения относительно друг друга. На рис. 32.3 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 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*.

§ 32.2. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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, то есть 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

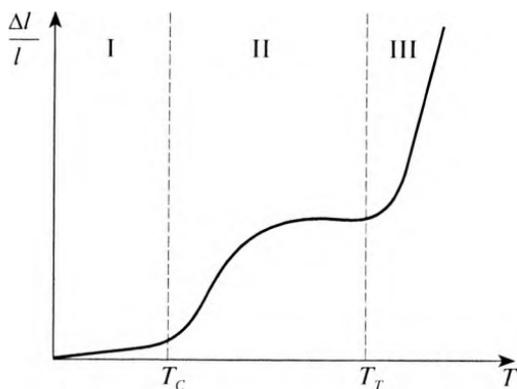


Рис. 32.4. Термомеханическая кривая

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. 32.4 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 I соответствует *стеклообразному* или упруго-твердому 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 производят вращательные движения, так как не могут преодолеть барьер, а проявляют лишь колебательные движения около положения равновесия.

Повышение температуры до T_c уменьшает отношение $\Delta U/(kT)$ до такой величины, при которой становится возможным поворот звеньев вокруг связи C—C, что соответствует условию $\Delta U \leq kT$. Цепи становятся гибкими, в них начинает проявляться микроброуновское движение, и полимер переходит в *высокоэластичное* (каучукообразное) состояние (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, то есть 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_T , которая означает переход в *вязкотекучее* состояние (область III, рис. 32.4). 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, то есть от числа звеньев в макромолекуле. Зависимости деформации от температуры для линейного полимера с различным числом звеньев в цепи не идентичны (рис. 32.5). 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, сильно зависит от длины цепи. При числе звеньев в цепи около 100 T_T практически совпадает с T_c . Это означает, что полимерам с короткими цепями присущи только два состояния: стеклообразное и вязкотекучее.

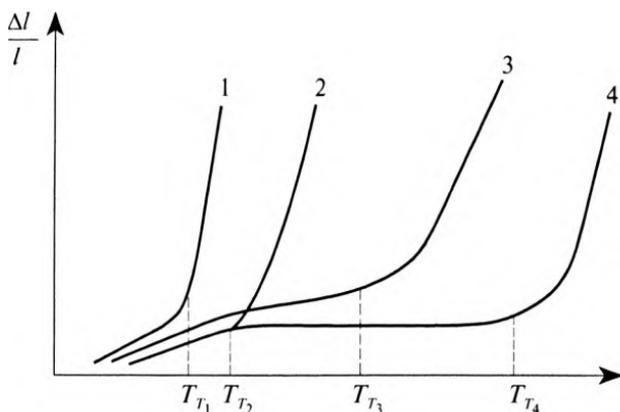


Рис. 32.5. Зависимость деформации от температуры для полимеров с различным числом звеньев n в цепи: 1 — $n = 100$; 2 — $n \approx 1000$; 3 — $n \approx 10\,000$; 4 — $n = 60\,000$

По мере увеличения длины цепи увеличивается интервал температур $T_c - T_g$, усиливаются эластические свойства полимера. Как показали работы В.А. Каргина, зависимость между степенью полимеризации и величиной интервала $T_c - T_g$ настолько явная, что ее можно использовать для определения молекулярной массы полимеров, причем этот метод не требует растворения полимера.

§ 32.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 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 подвижность диффундирующих частиц. Резкое различие в подвижностях молекул растворителя и макромолекул ВМС является причиной набухания.

Количественной мерой набухания является степень набухания α , которая может иметь объемное или массовое выражение:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ или } \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (32.1)$$

где V_0 и V , m_0 и m — объемы и массы исходного и набухающего полимера соответственно.

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 несколько десятков нанометров.

В зависимости от условий полимер может увеличивать свои массу и объем в 10–15 раз. Помимо этого, набухание может быть *ограниченным* или *неограниченным*. На рис. 32.6 представлены кинетические кривые для обоих случаев. При *ограниченном* набухании (кривая 1), объем набухшего полимера (V) достигает предельного значения, после

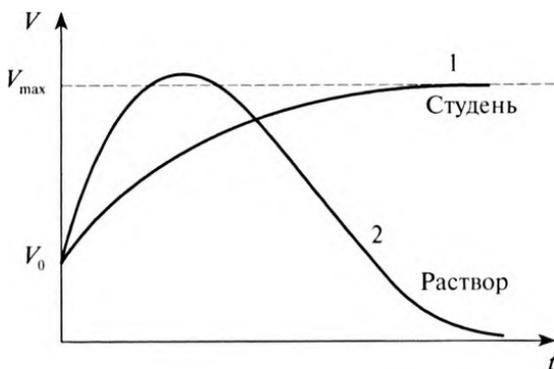


Рис. 32.6. Кинетические кривые набухания: 1 — ограниченное набухание; 2 — неограниченное набухание

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 фактором. В линейных и разветвленных полимерах макромолекулы связаны вандерваальсовыми 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 существуют 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, но 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 смещения 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 излишек 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. 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:

$$\pi = kc^s, \text{ или } \ln \pi = \ln k - s \ln c, \quad (32.2)$$

где k и s — константы, зависящие от природы высокомолекулярного вещества и растворителя; c — концентрация сухого ВМС в набухающем студне.

Логарифмическая форма уравнения (32.2) 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 .

§ 32.4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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 зелей 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. Слабогидратируемые ионы могут вообще не вызывать данного эффекта.

Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания* ВМС. Величина порога высаливания измеряется 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 однозарядных 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. § 32.5).

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ. Так, возможность фракционирования обусловлена тем, что, применяя соли в разной концентрации, можно высаливать различные фракции: при малой концентрации выпадают наиболее крупные и наименее заряженные частицы. Например, при разделении белков крови при помощи сульфата аммония сначала высаливаются эйроглобулины, затем псевдоглобулины и альбумины. Поскольку в присутствии сульфата аммония белки практически не денатурируют, то, удалив соль из «белкового осадка» (диализ), его можно снова восстановить для получения белковых сывороток.

Старение. Одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов во времени. 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* (лат. *coacervatio* — накопление, соби́рание в кучу). В результате слияния отдельных мелких капелек может произойти расслоение на *коацерват* — концентрированный раствор полимера и разбавленный истинный раствор. Предположительно при коацервации происходят частичная

Логарифмическая форма уравнения (32.2) 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 .

§ 32.4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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 зелей 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. Слабогидратируемые ионы могут вообще не вызывать данного эффекта.

Концентрацию электролита, при которой наступает быстрое осаждение полимера, называют *порогом высаливания* ВМС. Величина порога высаливания измеряется 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 однозарядных 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. § 32.5).

Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют для фракционирования белков, полисахаридов и других веществ. Так, возможность фракционирования обусловлена тем, что, применяя соли в разной концентрации, можно высаливать различные фракции: при малой концентрации выпадают наиболее крупные и наименее заряженные частицы. Например, при разделении белков крови при помощи сульфата аммония сначала высаливаются эйроглобулины, затем псевдоглобулины и альбумины. Поскольку в присутствии сульфата аммония белки практически не денатурируют, то, удалив соль из «белкового осадка» (диализ), его можно снова восстановить для получения белковых сывороток.

Старение. Одним из характерных свойств растворов ВМС является их *старение*, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении вязкости растворов во времени. 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* (лат. *coacervatio* — накопление, соби́рание в кучу). В результате слияния отдельных мелких капелек может произойти расслоение на *коацерват* — концентрированный раствор полимера и разбавленный истинный раствор. Предположительно при коацервации происходят 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.

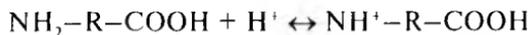
§ 32.5. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

Полиэлектролитами называют ВМС, имеющие ионогенные группы. По характеру образуемых ионов полиэлектролиты делят на три группы.

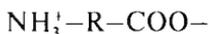
1. Полиэлектролиты *кислотного* типа, содержащие группы $-\text{COO}-$ (гуммиарабик, альгинаты, растворимый крахмал) или $-\text{OSO}_3-$ (агар-агар).
2. Полиэлектролиты *основного* типа, имеющие, например, аминогруппу. Такие полимеры получают синтетическим путем.
3. *Полиамфолиты* — ВМС, содержащие 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 $-\text{NH}^+$) 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*¹. 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, уменьшаются растворимость и осмотическое давление.

Отсутствие заряда на молекуле приводит к уменьшению электрофоретической подвижности до нуля, агрегативная устойчивость

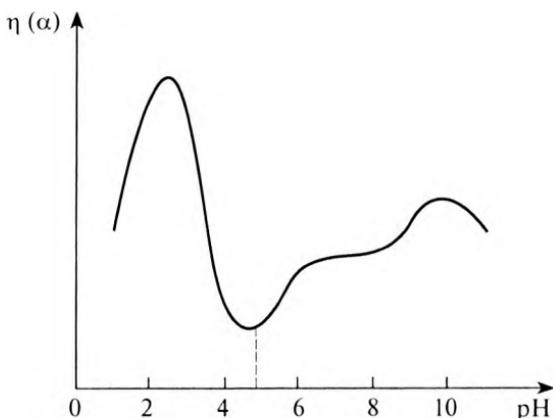


Рис. 32.7. Зависимость вязкости раствора и набухания желатина от рН среды

¹ Иногда обозначают рI.

Таблица 32.1. 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 |
| Коллаген | 6,0 | | |

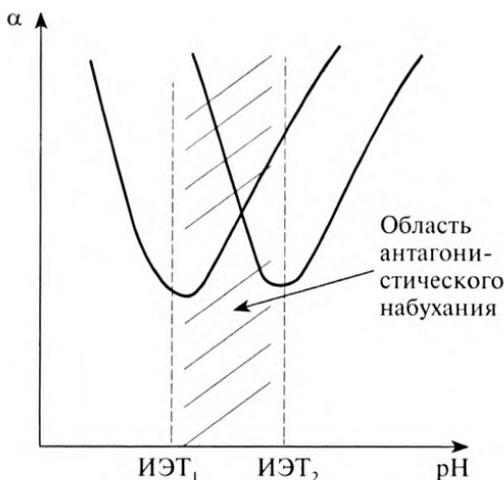


Рис. 32.8. Зависимость степени набухания систем-антагонистов от pH среды

денатурированного (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. 32.7), на которой минимум значения свойства соответствует ИЭТ.

Естественно, что заряд белка зависит как от pH 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 относится к белкам с низким значением ИЭТ. Небольшая группа белков с преобладанием свободной аминогруппы за счет повышенного содержания диаминовых кислот (лизина, аргинина) имеет изоэлектрическую точку, смещенную в слабощелочную область (табл. 32.1).

Соотношение ИЭТ в смеси белков играет огромную роль в их взаимном влиянии на жизнедеятельность организма. Так, *антагонистическое* набухание (набухание одного ВМС за счет обезвоживания другого) возможно в области рН между ИЭТ₁ и ИЭТ₂ (рис. 32.8). Например, для системы соединительная ткань — клетка в данном интервале рН набухание клеток происходит при поступлении в них воды из соединительной ткани.

§ 32.6. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЛОИДОВ). МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

Осмотическое давление. В противоположность золям, у которых 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 $\pi = CRT/M$ (C — весовая концентрация полимера, г/л), изменяется обратно пропорционально кубу радиуса частицы:

$$\left(\frac{\pi_1}{\pi_2} \right) = \left(\frac{r_2^3}{r_1^3} \right). \quad (32.3)$$

Соотношение (32.3) 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 так далее их осмотическое давление перестает подчиняться закону Вант-Гоффа, превышая расчетные значения. Причиной отклонений от

закона Вант-Гоффа является гибкость цепей ВМС, которые ведут себя как несколько коротких молекул¹, а также дезагрегация в белках на микроглобулы. В связи с этим Галлер предложил более общее уравнение для осмотического давления реальных растворов:

$$\pi = \frac{C \cdot RT}{M} + b(C)^2, \quad (32.4)$$

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 $|b(C)^2 \rightarrow 0|$ и для полимеров, молекулы которых имеют глобулярную форму ($b = 0$), уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа.

Выражение (32.4) может быть представлено в виде уравнения прямой:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bC. \quad (32.5)$$

На графике зависимости π/C от C (рис. 32.9) 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 $(\pi/C)_{C \rightarrow 0} = RT/M$. Подставляя эту величину в уравнение Вант-Гоффа, находят молекулярную массу M .

В качестве примера на рис. 32.9 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 $(\pi/C)_{C \rightarrow 0}$, что дает постоянную величину молекулярной массы. Кривая 3 изображает зависимость π/C от C для глобулярного² ВМС (белка) примерно с той же молекулярной

¹ Гибкость цепей ВМС проявляется также в других молекулярно-кинетических свойствах ВМС. «Кинетически независимыми» единицами являются не молекулы ВМС, а их сегменты, концентрация которых значительно выше, чем самих молекул.

² *Глобула* — частица, образованная из скрученной макромолекулы. В отличие от клубка имеет постоянный размер за счет связей между соседними звеньями.

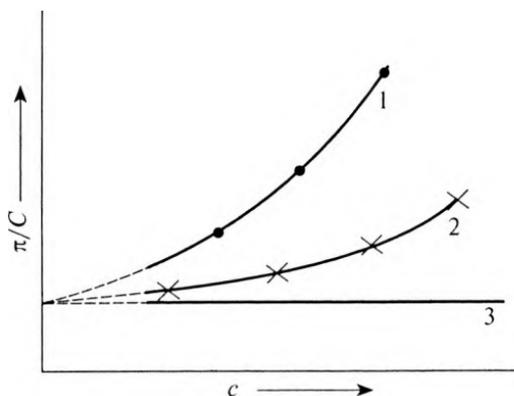


Рис. 32.9. Зависимость π/C от концентрации: 1 и 2 — растворы одного и того же линейного полимера в двух растворителях; 3 — раствор глобулярного высокомолекулярного соединения с такой же молекулярной массой

массой, что и у линейного изомера. Вследствие отсутствия вращения отдельных сегментов ($b = 0$) здесь π/C от 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 осмотического 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 рассматривается равновесие между раствором ВМС-полиэлектролита и раствором низкомолекулярного электролита, разделенных мембраной, непроницаемой для высокомолекулярных ионов¹. Присутствие недиаizableемого иона приводит к:

- 1) неравномерному распределению низкомолекулярного электролита по обе стороны мембраны при равновесном состоянии системы — *мембранное равновесие Доннана*;

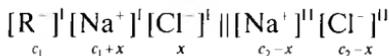
¹ Зачастую мембрана сама является структурированным раствором данного ВМС с подвижными ионами одного знака.

- 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 — недиффузируемый 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 молей 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 мембраны становятся равными ($\bar{\mu}_I^+ = \bar{\mu}_{II}^+$), в результате чего получается основное уравнение для ионного равновесия — произведение концентраций¹ диффундирующих ионов по обе стороны мембраны одинаково:

$$[Na^+]_I [Cl^-]_I = [Na^+]_{II} [Cl^-]_{II} \text{ или } (c_1 + x)(x) = (c_2 - x)(c_2 - x), \quad (32.6)$$

откуда

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}. \quad (32.7)$$

¹ При условии замены активности (a) на концентрации (c).

Из уравнения (32.7) видно, что электролит не распределяется равномерно между растворами, разделенными мембраной, коэффициент распределения зависит от исходного соотношения c_1 и c_2 .

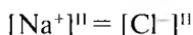
1. При незначительной исходной концентрации полиэлектролита или его полном отсутствии в растворе I ($c_1 \rightarrow 0$) $x = c_2/2$ — концентрация NaCl в равновесных растворах одинакова.
2. При $c_1 \gg c_2$ значение x очень мало. Это означает, что низкомолекулярный электролит NaCl практически не переходит 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):

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}. \quad (32.8)$$

При анализе (32.8) 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 $c_1 \gg c_2$ $\pi \approx \pi_0$. При $c_1 \ll c_2$ измеряемая величина осмотического давления составляет половину от осмотического давления коллоидных частиц $\pi = \pi_0/2$. 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:



Таким образом, 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 ($E_{\text{Донн}}$):

$$E_{\text{Донн}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1 + c_2}{c_2}. \quad (32.9)$$

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.

§ 32.7. 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 влияют концентрация раствора, форма частиц или молекул, температура, действие электролитов и ПАВ. Растворы ВМС застудневают и плавятся в определенном интервале температур, причем температура застудневания обычно несколько ниже температуры плавления (наблюдается гистерезис). Структурообразование в золях возможно, например, 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. 28.4). Гели являются гетерогенными системами, они двухфазны, как золи и суспензии. Переход растворов полимеров к нетекучей эла-

стичной 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 связанная 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 зольей, благодаря форме¹ 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

¹ Существенно, что связи между молекулами возникают на любых участках гибких цепей.

прослойки среды, тем больше механическая прочность структуры, но и больше ее хрупкость.

Специфическим свойством коагуляционных структур является их способность к *тиксотропным* превращениям, то есть к изотермическому переходу гель \leftrightarrow 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 используют 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.

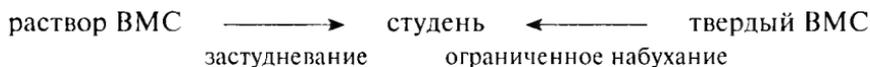
Из других свойств коагуляционных структур следует отметить способность к *ползучести* — медленному течению без заметного разрушения пространственной структуры — и *синерезису* — постепенному уплотнению структуры, сопровождающемуся выделением дисперсионной среды из петель сетки.

Конденсационно-кристаллизационные структуры (хрупкие гели) образуются за счет химических связей между частицами либо путем сращивания 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 также эластичность и пластичность. Типичным представителем конденсационных структур является гель кремниевой кислоты. Кристаллизационные структуры образуются при твердении минеральных вяжущих материалов: цементов, гипса, извести.

Лиофобные хрупкие гели сохраняют свой каркас при высушивании, то есть 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, то есть 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, дублении, 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 играют в биологических студнях сольватные слои дисперсионной среды. В реальных биологических системах, где средой является вода, следует различать *связанную* и *свободную* воду, существенно отличающуюся 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. Существуют 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 — около 60%. Причем доля связанной воды понижается от $\approx 70\%$ в молодом возрасте до $\approx 40\%$ 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, дубление, поскольку ткани, волокна, кожа являются студнями).

Наличие пространственной сетки в студнях препятствует перемещению. По этой причине химические реакции протекают в студнях с небольшой скоростью, их характер зависит от растворимости продуктов. Если образуются нерастворимые вещества, то они отлагаются слоями в виде окрашенных концентрических колец (колец Лизеганга), разделенных прозрачными прослойками, или в виде более сложных рисунков («лепестков» и т.п.). Такие реакции называют периодическими или ритмическими. Периодические реакции играют большую роль в образовании отложений в тканях живых организмов, геологических процессах. Этими реакциями обусловлены, например, слоистая узорчатость многих минералов, структура камней в почках и печени и т.п.

Кольца Лизеганга являются одним из типов 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*, то есть 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, но сохраняется его первоначальная форма (рис. 32.10). Из пространственной сетки при этом «выдавливается» сначала свободная, а затем и связанная вода.

Как правило, синерезис является необратимым процессом¹ и свидетельствует о старении студня или геля. Так, синерезис характерен для живых тканей и указывает на старение организма. Потеря воды при синерезисе приводит к утоньшению костей, увеличению сухости кожи, уменьшению эластичности тканей.

Ускорению процесса синерезиса способствуют низкие температуры и отсутствие механических вибраций; у белковых студней скорость синерезиса увеличится также вблизи $pH \approx ИЭТ$.

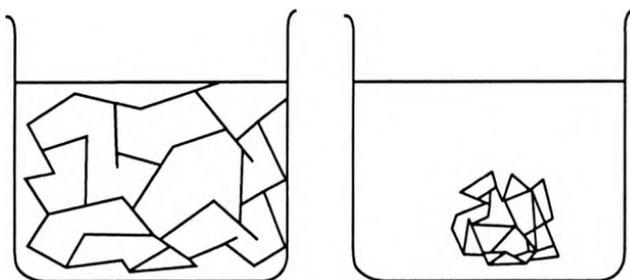


Рис. 32.10. Схематическое изображение синерезиса

¹ В гелях в результате синерезиса возникают конденсационно-кристаллизационные структуры; в студнях возможно частичное восстановление, например, при небольшом повышении температуры.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

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?
10. В мерный цилиндр вместимостью 100 см^3 налили 50 см^3 дистиллированной воды и поместили навеску желатина. Уровень воды при этом повысился до $56,8 \text{ см}^3$. Через 5 ч выдержки воду из цилиндра слили, ее объем оказался равным $41,6 \text{ см}^3$. Какова степень набухания желатина в условиях опыта?

Ответ: $\alpha = 1,24$.



Раздел 9

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

Глава 33

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 33.1. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ. НЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ

Реологическими свойствами называются механические свойства вещества, обусловленные его структурой. К ним относят вязкость, пластичность, упругость и прочность. Структура разбавленных коллоидных систем подобна структуре истинных растворов. Отличие заключается в размерах частиц, составляющих раствор. В коллоидных растворах частицы дисперсной фазы и молекулы дисперсионной среды сильно различаются по размерам.

Увеличение концентрации коллоидного раствора приводит к монотонному возрастанию взаимодействия между дисперсными частицами раствора и, соответственно, к постепенному изменению его реологических свойств. Например, при образовании студня или геля возникает пространственная сетка из молекул ВМС или частиц золя с резким изменением механических свойств системы. Раствор из свободно-дисперсного превращается в связнодисперсный.

Механические свойства вещества проявляются при действии на систему внешних сил, вызывающих *деформацию*, то есть изменения ее размеров или формы. Если изменения после снятия внешних сил исчезают, деформацию называют *упругой*, если нет — деформацию называют *пластической* или остаточной. По способу приложения внешних сил деформации разделяют на объемные (растяжения, сжатия), деформации кручения и деформации сдвига. Для реологических исследований наиболее важными являются деформации сдвига, так как именно

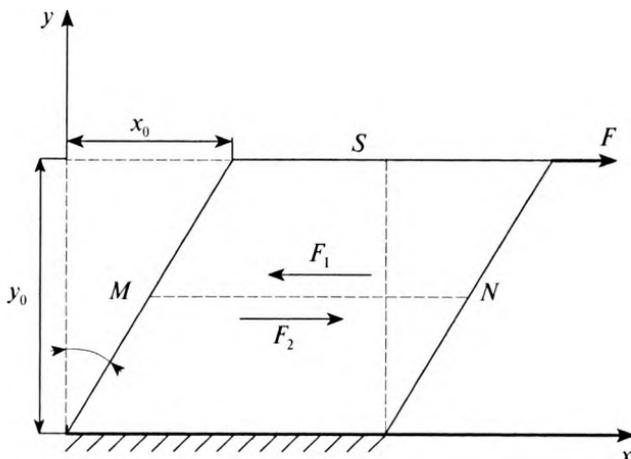


Рис. 33.1. Схематическое изображение деформации сдвига под действием силы F . См. пояснения в тексте

они позволяют наиболее ярко проявиться особенностям структуры вещества, и поэтому в настоящем разделе рассмотрены только деформации такого типа.

Деформация сдвига возникает при воздействиях, стремящихся сдвинуть один слой вещества относительно другого так, как это изображено на рис. 33.1, где под действием силы F , приложенной параллельно площадке S , верхняя грань бруска сдвигается на расстояние x_0 . Деформация приводит к возникновению в каждой точке деформируемого тела внутренних сил, стремящихся воспрепятствовать деформации. Эти силы характеризуют напряжением. Численно напряжение сдвига P равно модулю внешней силы F , приходящейся на единицу площади S , параллельно которой действует сила F , вызывающая деформацию:

$$P = \frac{|F|}{S}. \quad (33.1)$$

Количественно деформации сдвига оценивают относительным сдвигом γ .

$$\gamma = x_0/y_0 = \operatorname{tg} \alpha. \quad (33.2)$$

Течение является также одним из видов деформации сдвига, когда деформация γ непрерывно увеличивается под действием постоянной силы. При перемещении одной части жидкости относительно другой возникает сопротивление перемещению, которое объясняют

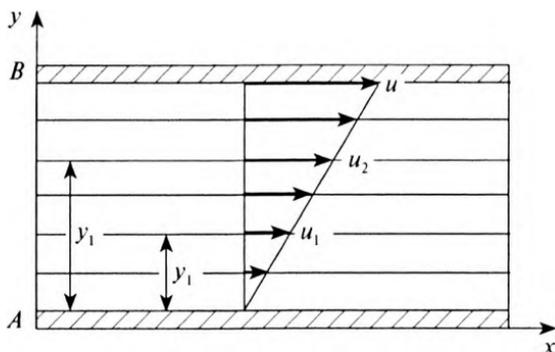


Рис. 33.2. Механизм возникновения вязкости. См. пояснения в тексте

вязкостью — внутренним трением. Механизм возникновения вязкости можно проследить в опыте, в котором жидкость перемещается между двумя твердыми параллельными пластинками (рис. 33.2). Нижняя пластинка *A* удерживается неподвижно, а верхняя *B* под действием внешней силы *F* перемещается параллельно нижней с некоторой постоянной линейной скоростью *u*. Молекулы жидкости, ближайšie к пластине *B*, прилипают к ней и увлекают за собой молекулы следующего слоя. В свою очередь последние приводят в движение молекулы еще более удаленного слоя и т.д. Молекулы, расположенные у пластины *A*, остаются неподвижными. Таким образом, слои жидкости сдвигаются в плоскостях, параллельных пластинкам. При этом верхний слой жидкости имеет скорость *u*, а самый нижний — скорость, равную нулю; остальные слои двигаются с промежуточными скоростями. Вследствие взаимодействия частиц жидкости каждый нижний ее слой испытывает со стороны прилегающего верхнего слоя действие силы сдвига (F_2 на рис. 33.1), которая стремится ускорить его движение, и, наоборот, на верхний слой со стороны нижнего действует равная по величине и противоположная по направлению сила, которая тормозит движение верхнего слоя (F_1 на рис. 33.1). В итоге внешняя сила *F*, приложенная к пластинке, уравнивается этими силами внутреннего трения или вязкостью жидкости, а течение каждого слоя происходит с постоянной, но различной скоростью.

Мерой внутреннего трения является коэффициент вязкости η (или просто вязкость), определение которого следует из основного закона вязкого течения — *закона Ньютона* (1687).

Скорость течения жидкости прямо пропорциональна силе, вызывающей ее течение¹:

$$\frac{F}{S} = \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) = P, \quad (33.3)$$

где F — сила, вызывающая течение, приложенная параллельно плоскости слоев жидкости; S — площадь плоскости слоев жидкости, по которой происходит деформация сдвига; η — коэффициент вязкости, или просто вязкость²; $\frac{d\gamma}{dt}$ — скорость течения (сдвига) [с^{-1}]; ее следует отличать от линейной скорости течения u , имеющей размерность [$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$].

Закон Ньютона с учетом (33.1) имеет вид:

$$P = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt}, \quad (33.4)$$

позволяющий констатировать:

$$\eta = \frac{P}{\frac{d\gamma}{dt}}. \quad (33.5)$$

Вязкостью жидкости является напряжение сдвига, возникающее при ее течении с единичной скоростью.

Единицей вязкости в СИ является паскаль секунда ($\text{Па} \cdot \text{с}$), поскольку Паскаль — название единицы силы, приходящейся на единицу площади, а с^{-1} — единица скорости течения.

Значение вязкости может быть вычислено при помощи *уравнения Пуазейля*, которое получается путем интегрирования уравнения (33.3)

¹ Обычно закон Ньютона выражают уравнением: $F = \eta \cdot S \cdot \frac{u_2 - u_1}{y_2 - y_1}$, а затем после несложных преобразований приходят к (33.3). Здесь F — сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости, приложенная параллельно плоскости слоев жидкости; S — площадь слоев жидкости, по которой происходит деформация сдвига; η — коэффициент вязкости, или просто вязкость; u_2 и u_1 — скорости слоев жидкости, расстояние между которыми равно ($y_2 - y_1$); $\frac{u_2 - u_1}{y_2 - y_1} = \frac{du}{dy}$ — градиент скорости (быстрота ее изменения в пространстве) — скорость течения.

² Величина, обратная вязкости, получила название текучести: $t = 1/\eta$.

с граничными условиями, соответствующими течению жидкости по трубе длиной l и радиусом r :

$$\eta = \frac{\pi r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot l \cdot Q}, \quad (33.6)$$

где Δp — разность давления на концах трубы; Q — количество жидкости, протекающей в единицу времени; $Q = \frac{1}{2} \cdot u_0 \cdot \pi \cdot r^2$; u_0 — средняя по сечению трубы линейная скорость течения жидкости.

Из этого же уравнения следует, что линейная скорость u жидкости, подчиняющейся закону Ньютона [см. (33.3)] при течении по трубопроводу, прямо пропорциональна давлению, вызывающему течение. Физические величины, входящие в уравнение Пуазейля, достаточно просто измеряются в эксперименте, и поэтому уравнение (33.6) является теоретической основой многих методик экспериментального изучения реологических свойств жидкостей.

Уравнения (33.3) и (33.6) справедливы при так называемом *ламинарном* (слоистом) течении, которое возникает при скоростях, меньших некоторой критической скорости. При скоростях, больших критической, наблюдается турбулентный режим течения, связанный с образованием вихрей. При этих условиях уравнения Ньютона и Пуазейля неприменимы.

Жидкости, вязкость которых при ламинарном течении не зависит ни от приложенных внешних сил, ни от скорости течения, называют *ньютоновскими* или нормально вязкими жидкостями.

Реологические свойства жидкостей исследуют, снимая реологические кривые: зависимости скорости течения или вязкости жидкости от напряжения сдвига P . Для ньютоновских жидкостей обе кривые представляют собой прямые линии: первая с углом наклона, котангенс которого характеризует вязкость (рис. 33.3, кривая 1), а вторая — прямая линия, параллельная оси абсцисс (рис. 33.4, кривая 1).

Коллоидные растворы во многих случаях также проявляют свойства ньютоновской жидкости (рис. 33.4, кривая 2). В частности, такое возможно, если расстояние между дисперсными частицами больше размеров самих частиц. Для случая малых концентраций дисперсных частиц вязкость раствора η может быть вычислена по закону Эйнштейна (1906):

$$\eta = \eta_0 (1 + \beta\phi), \quad (33.7)$$

где η_0 — вязкость растворителя; ϕ — объемная доля дисперсной фазы; β — коэффициент, зависящий от формы дисперсных частиц, например, для шарообразных частиц $\beta = 2,5$.

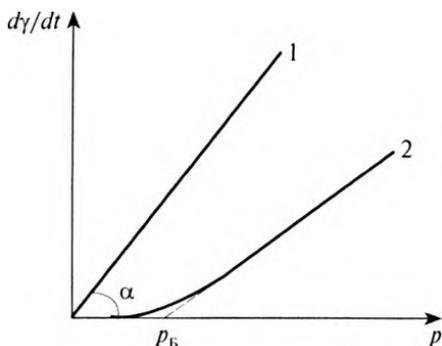


Рис. 33.3. Зависимость скорости течения от напряжения сдвига ньютоновской (1) и твердообразной псевдопластической жидкостями (2)

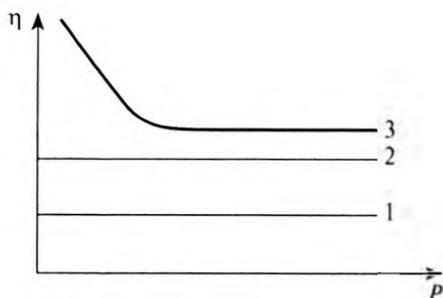


Рис. 33.4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига ньютоновской жидкости (1), коллоидного раствора малой концентрации (2) и твердообразной псевдопластической системы (3)

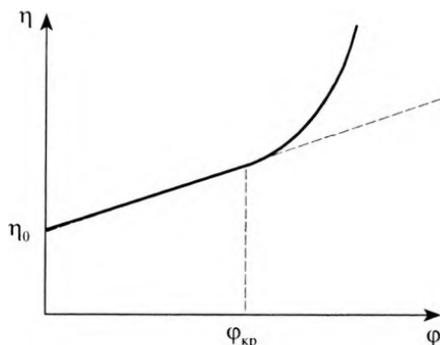


Рис. 33.5. Влияние концентрации на вязкость коллоидного раствора

Согласно (33.7) коллоидные растворы, являющиеся устойчивыми дисперсными системами, состоящие из частиц неизменной формы, являются *ньютоновскими* жидкостями. 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 наличия у частиц дисперсной фазы различных слоев (сольватных, адсорбционных, электрических), создающих дополнительные вязкостные эффекты.

Увеличение концентрации раствора приводит к возрастанию взаимодействия между дисперсными частицами и отклонению от закона Эйнштейна (рис. 33.5).

§ 33.2. АНОМАЛИЯ ВЯЗКОСТИ. НЕНЬЮТОНОВСКИЕ ЖИДКОСТИ И СТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

При увеличении концентрации коллоидные растворы обнаруживают аномалию вязкости. Аномалия вязкости проявляется в отклонении от закона Ньютона: вязкость перестает быть постоянной величиной. По характеру изменения вязкости под напряжением все многообразие неньютоновских жидкостей разделяют на *псевдопластические* и *дилатантные*. Если вязкость возрастает с увеличением нагрузки — жидкость называют дилатантной, если же она уменьшается — жидкость называют псевдопластической. Для дилатантной жидкости реологическая кривая $\frac{d\gamma}{dt} = f(P)$ оказывается выпуклой (рис. 33.6, кривая 1), а для псевдопластической — вогнутой (рис. 33.6, кривая 3).

К псевдопластическим жидкостям относятся суспензии, содержащие асимметричные частицы, и растворы полимеров, подобные производным целлюлозы. С возрастанием напряжения сдвига частицы суспензии постепенно ориентируются своими большими осями вдоль

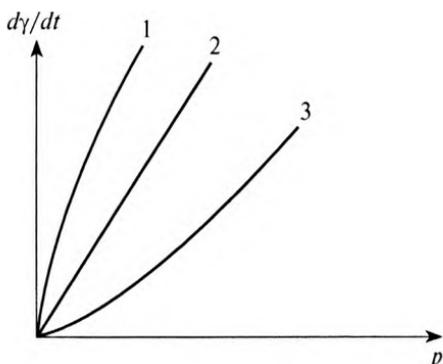


Рис. 33.6. Реологические кривые для неньютоновской дилатантной (1); ньютоновской (2) и неньютоновской псевдопластической (3) жидкости

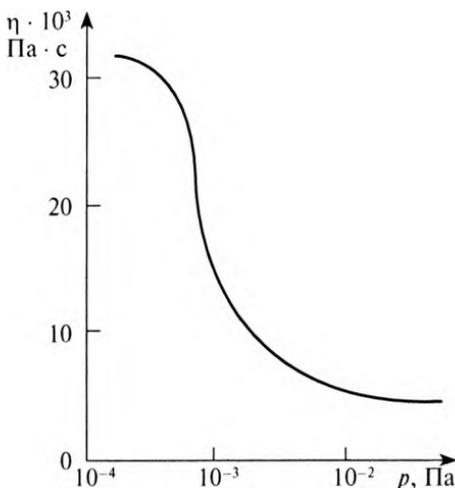


Рис. 33.7. Реологическая кривая крови

направления потока, что ведет к уменьшению вязкости. Аналогичным образом ведут себя системы с деформирующимися частицами, например эмульсии, где капельки дисперсной фазы с увеличением нагрузки превращаются из сферических в эллипсоиды, что облегчает течение. Подобными свойствами обладает кровь (рис. 33.7), неньютоновский характер которой определяется главным образом эритроцитами, отличающимися высокой эластичностью.

Дилатантные жидкости в химической технологии встречаются редко; их свойства характерны для дисперсных систем с большим содержанием твердой фазы. При малых нагрузках дисперсионная среда при течении системы играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. С возрастанием нагрузки твердые частицы вступают в контакт, что вызывает увеличение трения, а значит, и вязкости.

Большое разнообразие реальных дисперсных систем не позволяет ограничиться разделением на ньютоновские и неньютоновские жидкости. Существуют структуры, в которых деформация возникает лишь тогда, когда напряжение сдвига превышает некоторую величину P_T , называемую *пределом текучести*. В соответствии с этим все структуры разделили на *жидкообразные* (у них предел текучести равен нулю, $P_T = 0$) и *твердообразные* (у них предел текучести отличен от нуля, $P_T > 0$). К жидкообразным структурам относят ньютоновские и неньютоновские жидкости, а к твердообразным — *бингамовские* и *небингамовские* системы. Бингамовские системы подчиняются уравнению Бингама:

$$P = P_b + \eta' \left(\frac{d\gamma}{dt} \right). \quad (33.8)$$

Согласно предположению Бингама, структурно-связанная система при возрастании напряжения сдвига способна разрушиться и превратиться в ньютоновскую жидкость с постоянной вязкостью. Для ее характеристики используют *пластическую вязкость* η' (тогда о самой вязкости η говорят как о *ньютоновской* или *динамической* вязкости). Графически пластическую вязкость определяют из котангенса угла наклона α прямой $\frac{d\gamma}{dt} = f(P)$, которая выходит из точки $P = P_T$ (рис. 33.8, кривая 2). По физическому смыслу пластическая вязкость отличается от ньютоновской вязкости η . Соотношение между ними следует из определения ньютоновской вязкости [см. (33.5)]:

$$\eta = \frac{P}{\frac{d\gamma}{dt}} = \frac{P_T + \eta' \frac{d\gamma}{dt}}{\frac{d\gamma}{dt}} = \frac{P_T}{\frac{d\gamma}{dt}} + \eta'. \quad (33.9)$$

Уравнение (33.9) показывает, что ньютоновская вязкость учитывает все сопротивление течения, а пластическая вязкость является лишь частью ньютоновской вязкости, которая не учитывает прочности структуры.

Примером систем, достаточно хорошо подчиняющихся уравнению Бингама, служат некоторые пасты из глины и консистентные смазки. Однако большинство структурно-связанных систем не подчиняются уравнению Бингама. Такие системы подразделяют на пластические дилатантные и на псевдопластические. Критерием разделения служит характер изменения вязкости после достижения предела текучести. Для пластических дилатантных структур характерны возрастание вязкости и выпуклый характер реологической кривой (рис. 33.8, кривая 1), а для псевдопластической — уменьшение вязкости и вогнутый характер кривой (рис. 33.6, кривая 3).

Реальные твердообразные структуры не имеют явно выраженного предела текучести P_T . Прочность их структуры оценивают эффективной величиной, определяемой экстраполяцией (см. рис. 33.3, 33.9, кривые 2); в этом случае ее называют пределом текучести по Бингаму P_B . Системы подобного рода могут течь при очень малых напряжениях сдвига, обладая при этом очень высокой вязкостью. Скорость такого течения чрезвычайно низка, и его называют ползучестью. Высокая вязкость систем, обладающих ползучестью, связана с их надструктурой, например, с образованием пространственной сетки ассоциатов, вносящей дополнительное сопротивление течению. Увеличение напряжения разрушает надструктуру и тем резко понижает вязкость системы. На рис. 33.9 представлены типичные реологические кривые псевдопластической структуры. Кривая 1 отражает изменение вязкости, а кривая 2 — скорости течения структуры под нагрузкой. Начальная область напряжений (область I) характеризуется высокой вязкостью, и ей соответствуют низкие скорости течения: наблюдается ползучесть. Затем вязкость начинает падать (область II), что отражает процесс разрушения надструктуры, и скорость течения возрастает. При некотором напряжении P_M надструктура полностью разрушается,

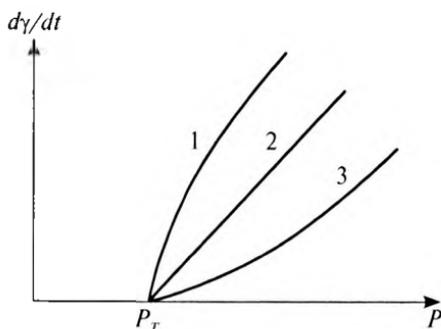


Рис. 33.8. Реологические кривые небингамовской дилатантной (1), бингамовской (2) и небингамовской псевдопластической системы (3)

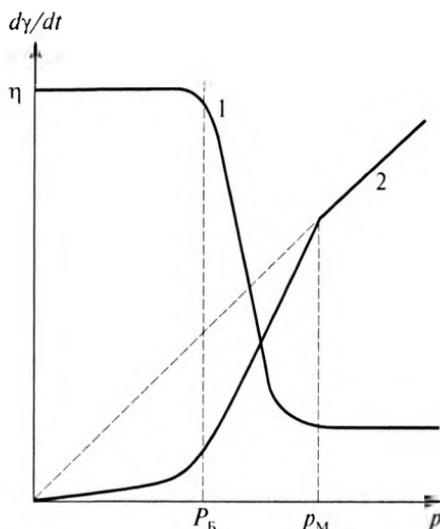


Рис. 33.9. Зависимости вязкости (1) и скорости течения (2) от напряжения сдвига псевдопластической структуры

а вязкость достигает своего минимального значения, которое сохраняется при дальнейшем увеличении нагрузки (область III).

Резкое изменение вязкости структурированных систем под нагрузкой применяют при транспортировке подобного рода продуктов по трубопроводу: для перекачки используют скорость течения, соответствующую минимальной вязкости.

Влияние температуры на вязкость в общем случае носит сложный характер. Для большинства жидкостей вязкость с возрастанием температуры уменьшается. Изменение вязкости с температурой простых жидкостей определенного химического состава достаточно хорошо описывается уравнением:

$$\frac{1}{\eta} = A e^{\frac{E_T}{RT}}, \quad (33.10)$$

где E_T — энергия активации течения; A — постоянная для данной жидкости величина.

Вязкость структурированных систем с возрастанием температуры резко уменьшается, что обусловлено температурным разрушением надструктуры.

§ 33.3. 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 *ротационные* вискозиметры и вискозиметры *истечения* (капиллярные).

Ротационные вискозиметры характеризуются широкими пределами измерений и высокой воспроизводимостью результатов. Рабочий узел таких вискозиметров представляет собой два коаксиальных цилиндра, зазор между которыми заполняют исследуемой жидкостью (рис. 33.10). Один из цилиндров заставляют вращаться с постоянной скоростью, а другой (измерительный) вовлекается во вращение исследуемой жидкостью за счет ее вязкости. Угол поворота измерительного цилиндра оказывается однозначно связанным с вязкостью исследуемой жидкости, и это позволяет ее рассчитать, используя константы прибора.

В *вискозиметрах истечения* вязкость оценивают 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. Одним из наиболее простых приборов является капиллярный вискозиметр Оствальда, представляющий собой U-образную трубку (рис. 33.11). Широкое колено А трубки заполняют исследуемой жидкостью, а затем с помощью груши этой же

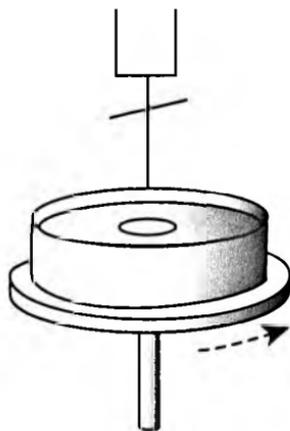


Рис. 33.10. Ротационный вискозиметр

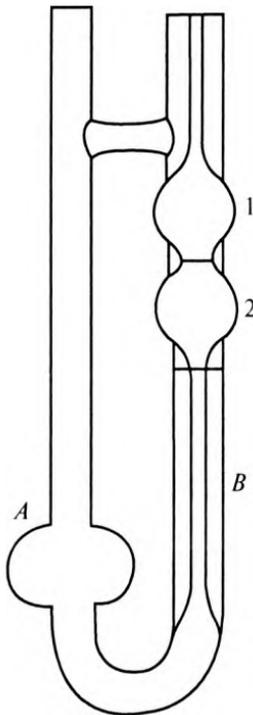


Рис. 33.11. Капиллярный вискозиметр. См. пояснения в тексте

жидкостью заполняют узкую часть трубки B до уровня, несколько превышающего метку 1, после чего жидкость предоставляют самой себе и определяют время протекания жидкостью расстояния от метки 1 до метки 2. Полученное время позволяет по уравнению Пуазейля (33.6) рассчитать вязкость.

Рассмотренными методами трудно измерить абсолютную вязкость количественно, поэтому обычно производят непрямые измерения, в которых определяется вязкость жидкости по отношению к другой жидкости с известной вязкостью. Такое определение физико-химических постоянных путем относительных измерений и сравнение их с подобными измерениями стандартного вещества является обычным приемом. Абсолютные измерения стандартного вещества могут потребовать многих лет работы, в то время как относительные измерения часто могут быть выполнены быстро, легко и с высокой точностью.

В вискозиметре Оствальда давление, вызывающее поток через капилляр, пропорционально разности уровней h жидкости в обоих коленах трубки, плотности жидкости ρ , и ускорению силы тяжести g . Можно показать, что если одинаковый объем двух жидкостей проходит через один и тот же капилляр, то справедливо отношение:

$$\frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{\rho_i t_i}{\rho_0 t_0}, \quad (33.11)$$

где ρ_i — плотность i -й жидкости; t_i — время протекания капилляра i -й жидкостью; индексы i и 0 относятся к этим жидкостям.

В условиях исследования коллоидных растворов вводят понятие *относительной вязкости* $\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}$. Если принять, что плотность разбавленных растворов равна плотности растворителя, тогда

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}. \quad (32.11a)$$

Чаще всего ограничиваются определением относительной вязкости, так как измерения абсолютной вязкости связаны со значительными трудностями. Если исследуемая жидкость является неньютоновской, то следует помнить, что определенная в опыте величина η , соответствует так называемой *кажущейся*, или *эффективной*, вязкости η^* , зависящей от условий проведения опыта.

§ 33.4. ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокая вязкость растворов ВМС по сравнению с чистым растворителем является их характерной особенностью. Наиболее сильно она 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 возрастает вместе с увеличением молекулярной массы. Зависимость вязкости от концентрации более сильная, чем определяется уравнением Эйнштейна.

Растворы ВМС в общем случае не являются ньютоновскими жидкостями; законы Ньютона и Пуазейля применимы к ним только при очень больших разбавлениях (0,1–0,01)%. 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. 33.9). Аномалии вязкости растворов ВМС объясняют взаимодействием крупных молекул полимеров друг с другом, приводящим к образованию ассоциатов и легко разрушаемых структур. Структурированные растворы ВМС в ряде случаев ведут себя как пластичные системы, описываемые уравнением Бингама. Такие системы характеризуются величинами пластической вязкости (η') и предельного напряжения сдвига по Бингаму (P_B).

§ 33.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Формула Эйнштейна, найденная им для разбавленных суспензий (33.7), получила развитие в работах Штаудингера. Ему удалось найти для растворов ВМС, содержащих палочкообразные макромолекулы, соотношение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментом:

$$\eta_{уд} = K_M MC, \quad (33.12)$$

где $\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ — удельная вязкость; η_0 — вязкость растворителя; η — вязкость раствора; K_M — константа, характерная для данного полигомологического ряда в данном растворителе; M — молекулярная масса полимера; C — массовая концентрация полимера.

Из уравнения (33.12) следует, что удельная вязкость, отнесенная к концентрации (приведенная вязкость), не зависит от концентрации полимера и пропорциональная его молекулярной массе:

$$\eta_{уд}/C = K_M M. \quad (33.13)$$

Уравнение (33.13) является теоретической основой для вискозиметрического определения молекулярной массы M полимеров, согласно которому M вычисляют из тангенса угла наклона экспериментальной прямой, построенной в координатах $\eta_{уд} - C$; константа K_M при этом предполагается известной из каких-либо независимых исследований.

Однако у многих полимеров в силу взаимодействия между частицами приведенная вязкость возрастает с увеличением концентрации (рис. 33.12, кривая 2), поэтому для расчета молекулярной массы используют так называемую *характеристическую вязкость* $[\eta]$, найденную путем экстраполяции экспериментальной кривой $\eta_{уд} = f(C)$ к нулевой абсциссе ($C = 0$); в этом случае отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim(\eta_{уд}/C)_{C \rightarrow 0}. \quad (33.14)$$

В ряде случаев оказывается и этого недостаточно, поскольку константа K_M перестает быть константой и проявляет зависимость от молекулярной массы полимера, уменьшаясь с ростом длины макромолекул, что связывают с увеличением гибкости длинных молекул и изменением их поведения в потоке.

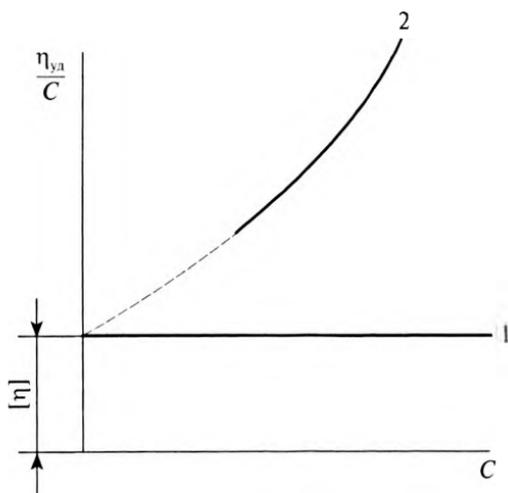


Рис. 33.12. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора, подчиняющегося уравнению Штаудингера (1), и реального раствора (2)

В связи с этим в настоящее время для определения молекулярной массы полимеров чаще используют уравнение Марка–Куна–Хаувинка, которое лучше, чем (33.12), согласуется с экспериментом:

$$[\eta] = KM^a, \quad (33.15)$$

где K и a — постоянные при данной температуре для данного гомологического ряда и растворителя. Величина a характеризует форму макромолекул в растворе и связана с гибкостью цепей. Значения a обычно лежат в пределах 0,5–1,0. В хорошем растворителе макромолекулы находятся в развернутом состоянии в виде гибких цепей и растворы имеют большую вязкость, что 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. Значения постоянных K и a приведены в соответствующих справочниках (табл. 33.1).

В общем случае с увеличением жесткости макромолекул величина a приближается к единице. При $a = 1$ уравнение (33.15) переходит в уравнение (33.12) и приведенная вязкость перестает зависеть от формы макромолекул.

Таблица 33.1. Значения K и a при $T = 298$ К для расчета молекулярных масс 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 |
| Ацетилцеллюлоза | Ацетон | 1,49 | 0,82 |
| Метилцеллюлоза | Вода | 2,80 | 0,62 |
| Оксиэтилцеллюлоза | Вода | 3,70 | 0,80 |

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называется деформацией и какие ее виды вам известны?
2. Что называется реологическими свойствами?
3. Что называется напряжением?
4. Что называется вязкостью? Объясните механизм возникновения вязкости.
5. Какой величиной количественно оценивают деформацию сдвига?
6. Какие единицы измерения используют для скорости течения?
7. Сформулируйте закон Ньютона.
8. Какой величине прямо пропорциональна линейная скорость при ламинарном течении жидкости?
9. В чем проявляются аномалии вязкости коллоидных растворов?
10. Какие жидкости относят к ньютоновским и какие к неньютоновским?
11. Нарисуйте типичные реологические кривые для ньютоновских жидкостей.
12. Что называется пределом текучести?
13. Что называется пределом текучести по Бингаму?
14. Что называется ползучестью?
15. Что называется пластической вязкостью?
16. Как влияет температура на вязкость?
17. Какие методы определения вязкости вам известны?
18. Как зависит вязкость полимеров от их молекулярной массы, формы макромолекул и их сродства к растворителю?

19. Что называют удельной и характеристической вязкостью, как их определяют?
20. Вычислить молекулярную массу полимера по данным вискозиметрии, если характеристическая вязкость его водного раствора $[\eta] = 1,10$. Константы обобщенного уравнения Штаудингера: $K = 5,6 \cdot 10^{-4}$, $a = 0,67$.

Ответ: $M \approx 82\ 300$.

ЛИТЕРАТУРА

Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества, их свойства, применение. Ленинград : Химия, 1975. 248 с.

Адамсон А.С., Артур У. Физическая химия поверхностей / пер. с англ.; под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. Москва : Мир, 1979. 568 с.

Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / под ред. Г. Парфит, К. Рочестера. Москва : Мир, 1986. 486 с.

Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. Москва : Высшая школа, 1965. 508 с.

Арзамазцев А.П., Садчикова Н.П., Титова А.В. Метод ближней ИК-спектроскопии в системе контроля качества лекарственных средств // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2010. № 1. С. 16–20.

Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. 2-е изд. Москва : Высшая школа, 1987. С. 10–93.

Байрамов В.М. Химическая кинетика и катализ. Москва : Академия, 2003. 316 с.

Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электролиза. Москва : Техносфера, 2009. 70 с.

Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Ленинград : Химия, 1983. 265 с.

Берштейн И.Я. Калинин Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Ленинград : Химия, 1986. 190 с.

Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколлометрическому и спектрофотометрическим методам анализа. Ленинград : Химия, 1976. 375 с.

Вода в дисперсных системах / под ред. Б.В. Дерягина, Ф.Д. Овчаренко, Н.В. Чураева. Москва : Химия. 1989. 288 с.

Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы : 2-е изд., испр. Санкт-Петербург ; Москва : Лань, 2015. 660 с.

Воронков Г.Я. Феномен поверхности — мир межфазной границы: развитие идей и представлений в физико-химии поверхностных явлений на границе раздела фаз. Москва : Поколение, 2009. 207 с.

Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Москва : Химия, 1975. 512 с.

Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Коллоидная химия : учебник и практикум для академического бакалавриата. Москва : Юрайт, 2017. 287 с.

Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 3-е изд., стер. Санкт-Петербург : Лань, 2005.

Глазов В.М. Основы физической химии. Москва : Химия, 1970. Т. 1. 591 с.; Т. 2. 646 с.

- Глазов В.Н., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. Москва : Металлургия, 1988. 559 с.
- Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость : пер. с англ. 2-е изд. Москва : Мир, 1984. 306 с.
- Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа. Санкт-Петербург : Профессионал, 2003. 224 с.
- Даниэльс Ф., Олбери Р. Физическая химия. Москва : Мир, 1978. 638 с.
- Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва : Высшая школа, 1988. 391 с.
- Дэроум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Москва : Мир, 1992. 401 с.
- Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Москва : Едиториал УРСС, 2003. 245 с.
- Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев : Нукова думка, 1975. 354 с.
- Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. Москва : Высшая школа, 1990. 487 с.
- Ершов Ю.А. Коллоидная химия. Физическая химия дисперсных систем. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2012. 352 с.
- Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Ленинград : Химия, 1971. 191 с.
- Жуков И.И. Коллоидная химия. Суспензоиды. Ленинград : ЛГУ, 1949. Т. 1. 322 с.
- Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства многокомпонентных растворов органических веществ. Москва : Химии, 1988. 415 с.
- Захарченко В.Н. Коллоидная химия : учебник. Москва : Высшая школа, 1989.
- Зимон А.Д. Занимательная коллоидная химия. 4-е изд., доп. Москва : Агар, 2002. 168 с.
- Зимон А.Д. Коллоидная химия : учебник. 4-е изд., испр. и доп. Москва : АГАР, 2003. 318 с.
- Зингуил Э. Физика поверхности. Москва : Мир, 1990. 536 с.
- Зломанов В.П. Диаграммы двухкомпонентных систем. Москва : МГУ, 1980. 151 с.
- Зломанов В.П., Павлов А.В. Р-Т-х диаграммы состояния систем. Москва : Наука, 1987. 208 с.
- Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д. Поверхностные явления в белковых системах. Москва : Химия, 1988.
- Июффе Б.В. Рефрактометрический анализ. Ленинград : Химия, 1982. 290 с.
- Июффе И.И. Гетерогенный катализ. Ленинград : Химия, 1985. 224 с.
- Июффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Ленинград : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. 383 с.

Казанская А.С., Скодло В.А. Расчеты химических равновесий. Москва : Высшая школа, 1974. 278 с.

Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. Москва ; Ленинград : ГНТИ химической литературы, 1953. 611 с.

Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. Москва : Высшая школа, 1978. 303 с.

Киреев В.В. Краткий курс физической химии. Москва : Госхимиздат, 1962. 648 с.

Коллоидно-химические основы нанонауки / под ред. А.П. Шпака, З.Р. Ульберга. Москва : Академперіодика, 2005. 466 с.

Коузов П.А., Скрыбина Л.Я. Методы определения физико-химических свойств промышленных пылей. Ленинград : Химия, 1983. 142 с.

Красновский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. Физическая и коллоидная химия. Киев : Высшая школа, 1983. 345 с.

Краснов К.С., Воробьев И.К., Горднеев И.Н. и др. Физическая химия. Москва : Высшая школа, 2001. Т. 1. 512 с.; Т. 2. 319 с.

Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Понамаревой. Санкт-Петербург : Иван Федоров, 2002. 238 с.

Мельви-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. Москва : Химия, 1975. 470 с.

Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Ленинград : Химия, 1984. 272 с.

Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Москва : Академкнига, 2004. 679 с.

Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова. Москва : Химия, 1973. 624 с.

Ляликов Ю.С. Физические методы анализа. Москва : Химия, 1974. С. 96–133.

Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. Москва : Химия, 1986. 215 с.

Лейдер К. Кинетика органических реакций. Москва : Мир, 1966. 347 с.

Микеш О. Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам : в 2 т. Москва : Мир, 1982. 784 с.

Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. Москва : Мир, 1980. 598 с.

Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела. Москва : Мир, 1980. 488 с.

Мушкхамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2002. 378 с.

Мюнстер А. Химическая термодинамика. Москва : Едиториал УРСС, 2002. 295 с.

Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. Москва : Мир, 1986. 487 с.

Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Москва : Высшая школа, 1988. 528 с.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю.А. Золотова. Москва : Высшая школа, 2000. Т. 1. 351 с.; Т. 2. 494 с.

Очистка сточных вод предприятий химико-фармацевтической промышленности / под ред. Т.А. Карюхиной, С.А. Рыбакова. Москва : Стройиздат, 1985. 252 с.

Панов М.Ю. Кинетика и катализ гомогенных реакций. Санкт-Петербург : СПбГУ, 2008. 477 с.

Пасынский А.Л. Коллоидная химия. Москва : Высшая школа, 1959. 265 с.

Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. Москва : Высшая школа, 1975. 255 с.

Практикум по технологии косметических средств. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров / В.Е. Ким, А.С. Гродский. Москва : Топ-Книга, 2003. 143 с.

Практикум по физической и коллоидной химии / под ред. К.И. Евстратовой. Москва : Высшая школа, 1990. 255 с.

Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского. Москва : ИКЦ Академкнига, 2007. 374 с.

Практические работы по физической химии / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Понамаревой. Ленинград : Химия, 1982. 368 с.

Пригожин И. Химическая термодинамика. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 533 с.

Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. Москва : Знание, 1974. 64 с.

Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. Москва : Высшая школа, 1975. 255 с.

Ройтер В.А. Введение в теорию кинетики и катализа. Киев : Наукова думка, 1962. 110 с.

Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Ленинград : Химия, 1984. 423 с.

Руководство к практическим работам по коллоидной химии / под ред. О.Н. Григорова. Ленинград : Москва : Химия. 1964. 332 с.

Русанов А.И., Щёкин А.К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. 2-е изд., доп. Санкт-Петербург : Лань, 2016. 612 с.

Русанов Л.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ленинград : Химия, 1967. 230 с.

Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2004. 352 с.

Салем Р.Р. Физическая химия : начала теоретической электрохимии. Москва : Дом книги, 2005. 316 с.

Сахаров А.А. Электрохимические методы анализа : в 2 т. Ленинград : ЦБНТИ медпром, 1982. 77 с.

Сергеев В.Н. Курс коллоидной химии для медицинских вузов. Москва : Из-во МИА, 2008. 176 с.

Сергеев Г.Б. Нанохимия. 4-е изд., испр. и доп. Москва : КДУ ИД, 2015. 384 с.

Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого. Санкт-Петербург : Химиздат, 2005. 784 с.

Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Москва : Мир : МГУ, 2001. 519 с.

Суздальев И.П. Нанотехнология : физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва : КомКнига, 2006. 592 с.

Суздальев И.П. Нанотехнология : физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. 2-е изд., испр. Москва : URSS, 2008. 589 с.

Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. Москва : Академия, 2006. 240 с.

Товбин М.В. Физическая химия. Киев : Наукова думка, 1975. 485 с.

Томашик В.И., Грыщив В.И. Диаграммы состояния систем. Киев : Наукова думка, 1982. 167 с.

Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. Москва : Мир, 1976. 600 с.

Физическая химия / под ред. К.С. Краснова. Москва : Высшая школа, 1982. 687 с.

Физико-химические методы анализа / под ред. В.Б. Алесковского. Ленинград : Химия. 424 с.

Филиппов Ю.В., Попопович М.П. Физическая химия. Москва : МГУ, 1980. 399 с.

Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Ленинград : Химия, 1984. 368 с.

Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии : учебник для вузов. 3-е изд., испр. Санкт-Петербург : Химия, 1995. 400 с.

Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии : учебник для вузов. 4-е изд., испр. и доп. Санкт-Петербург : Лань, 2010. 416 с.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии : учебник. Москва : Химия, 1989.

Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Москва : Химия, 1982. 395 с.

Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы : курс коллоидной химии. Москва : Альянс, 2004. 462 с.

Хахаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Москва : Металлургия, 1978. 295 с.

Хенце Г. Полярграфия и вольтометрия : теоретические основы и аналитическая практика. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 284 с.

Химические источники тока : справочник / под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. Москва : МЭИ, 2003. 739 с.

Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный : Интеллект, 2009. 500 с.

Црельсон В.Г. Квантовая химия молекул, молекулярные системы и твердые тела. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 495 с.

Шерман Ф. Эмульсии. Ленинград : Химия, 1972. 448 с.

Шершавина А.А. Индивидуальные задания по коллоидной химии. Минск : Новые знания, 2008. 213 с.

Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии : пер. с англ. / под ред. В.Г. Куличихина. Москва : Колос, 2003. 312 с.

Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия : учебник. 3-е изд., перераб. и доп. Москва : Высшая школа, 2004. 445 с.

Эйринг Г. Основы химической кинетики. Москва : Мир, 1983. 528 с.

Эткинс П. Физическая химия. Москва : Мир, 1980. Т. 1. 557 с.; Т. 2. 570 с.

Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Шукин Е.Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. Москва : Химия, 1982. 185 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- А**
Абсорбция 526
Агрегация 627, 661, 674
Адгезия 516–518, 654, 708
Адсорбат 483, 526–528, 538,
540–543, 545–548
Адсорбент 483, 526–528, 534–548
Адсорбция 483, 495, 499, 507, 549
изотерма 525, 533
мономолекулярная 536, 546
полимолекулярная 541, 542
физическая 526
химическая 527
Активность 48, 103, 104, 115, 244,
258, 293, 407
поверхностная 528
Амфолит (амфотерный электролит)
239, 555
Анализ
дифференциальный термический
216
седиментационный 600
термический 212
Анод 272, 307
Аэрозоль 703–706, 730
- Б**
Баланс гидрофильно-липофильный
(число ГЛБ) 719, 738, 739
Белки 476, 514, 515, 576, 646
- В**
Вариантность системы 144. См.
также «число степеней свободы»
Вещества
поверхностно-активные (ПАВ) 496
поверхностно-инактивные
(ПИВ) 495
поверхностно-неактивные 495
Вискозиметрия 793
Вращение оптическое 405, 406
Высаливание 764
Выход квантовый 446
Вязкость 786
аномалия 789
коэффициент 785
ньютоновская (динамическая)
790
относительная 794
приведенная 796
удельная 796
характеристическая 796
- Г**
Газ идеальный 36, 47, 53, 55, 66
Гетерокоагуляция 696
Гидролиз 246–250
Группы гидрофильные 739
- Д**
Давление
капиллярное 545
осмотическое 161
Движение броуновское 591
Десорбция 526
Диспергирование 649, 654
Дисперсность 583, 584
Диаграммы состояния 155, 156
бинарных систем 172, 173
трехкомпонентных систем 206
Диализ 664
Диаммагнетики 409

Диспергирование 654
механическое 655
ультразвуковое 658
физико-химическое 658
Диссоциация электролитическая 236
Дифильность 735
Диффузия 159, 593

Ж

Жидкость
интермицеллярная 632
ньютоновская 787
неньютоновская 789
ограниченно-растворимая 188

З

Закон
Био 405
Бугера—Ламберта—Бера 377
Вант-Гоффа 161
Вревского 210
Генри 115
Гесса 42, 66
Гиббса—Коновалова 201
действующих масс 46
Кольрауша 330
Ньютона 785, 786
распределения 205
Рауля 111, 114
Стокса 600
термодинамики
второй 35, 38, 83
нулевой 42
первый 39, 42
третий 86
6-й степени 688
Фарадея 308
Фика 160
Защита коллоидная 697

И

Инверсия смачивания 506
Ингибитор 442, 469
Интенсивность света 447, 613, 620
Иониты 287, 554
Ионофорез 641

К

Катализ 469
гетерогенный 480
гомогенный 472
кисотно-основный 474
мицеллярный 748
ферментативный 476
Катод 272, 307
Кинетика химическая 427
Коагуляция 672
быстрая 683, 684
взаимная 696
концентрационная 690
медленная 684
нейтрализационная 691
порог 688
скорость 684, 685
смесями электролитов 695
Коалесценция 673, 716
Коацервация 765
Когезия 515
Колебания нормальные 388, 389
Коллоиды 581, 674
молекулярные 751, 769
Комплекс активированный 458—
461
Конденсация капиллярная 528, 542
Кондуктометрия 338
Константа
автопротолиза 241
Генри 114
диссоциации 237, 244

равновесия 119, 124
распределения 205
Контракция 761
Концентрация критическая
мицеллообразования (ККМ) 741
Конус Тиндаля 610
Коррозия электрохимическая 324
Коэффициент
активности 115, 244, 293
изотонический 163
молярный светопоглощения
377
распределения 205
растекания 480
гидрофильности 506
Кривые охлаждения 177, 212

Л

Лиганд 298
Липосомы 747

М

Масса молекулярная 796
Методы
определения поверхностного
натяжения 520
давления наибольшего 521
отрыва кольца 521
сталагмометрический 522
определения порядка реакции
433
дифференциальные 435
интегральные 434
разделения азеотропных смесей
226
Микрокапсулирование 725
Микросостояние 35, 36
Микроэмульсия 748
Мицелла золя 632, 634

Мицеллы ПАВ 740
обратные 741
прямые 741
Молекула водорода 365
Молекулярность 436
Момент дипольный 396

Н

Набухание 760
антагонистическое 769
неограниченное 762
ограниченное 761
Натяжение поверхностное 488, 489,
491–494
Нефелометрия 620

О

Обмен ионный 553, 554
Описание макроскопическое 52
Осмоз 160
Осциллятор
ангармонический 385
гармонический 382–384

П

Перегонка фракционная 222, 224
Перенапряжение 313, 314
Переходы фазовые 148
второго рода 149
первого рода 149
Петля гистерезиса 543
Подвижность
ионов 327
электрофоретическая 639
Показатель преломления 399
Поле электрическое 326, 328, 332
Поляризация 398
кинетическая 315
электродная 314

- Поляризуемость 359, 398
Поляриметрия 407
Полярография 317
Порошки 706
Порядок реакции 342, 429, 433
Постоянная
криоскопическая 165
эбулиоскопическая 166
Потенциал
Доннана 772
изобарный 40, 94, 100
смешения 48, 109, 113
изохорный 94, 95
термодинамический 93
химический 43, 101
электрокинетический 627
Потенциометрия 295
Правило
Антонова 494
Дюкло–Траубе 529
Панета–Фаянса 553
Ребиндера 494
Трутона 154
фаз Гиббса 144
Шульце–Гарди 688
Преломление света 399–402
Привыкание зелей 696
Принцип
детального равновесия 448
Ле Шателье–Брауна 129
неопределенности Гейзенберга 349
непрерывности 172
Паули 351
соответствия 172
ультрамикроскопии 617
Проводимость электрическая 327, 708
Проницаемость диэлектрическая 397
Производство энтропии 138
Процессы
гетерогенные 449
изобарные 63
изохорные 64
необратимые 34, 57, 84, 90, 94
неравновесные 35, 56, 137, 306
несамопроизвольные 55
обратимые 35, 56
равновесные 35
самопроизвольные 54
Р
Работа 60, 62, 67, 92, 94, 96
Равновесие
мембранное Доннана 771
седиментационно-диффузионное 602
тепловое 61
фазовое 143, 144
химическое 117
Растворы
азеотропные 198, 201, 224–227
буферные 231, 276, 447, 541
идеальные 110
Реакции
второго порядка 432
нулевого порядка 430
первого порядка 431
сложные 436
обратимые 437
параллельные 440
последовательные первого порядка 438
сопряженные 440
цепные 440
фотохимические 445
Резонанс ядерный магнитный 411
Ректификация 224, 226
Рефрактометрия 401, 402

Рефракция молярная 402
Ряд лиотропный 557, 690
Ряды неправильные 692, 693

С

Свет плоскополяризованный 404

Свойства

интенсивные 54
коллигативные 159, 167
оптические 609
реологические 783
экстенсивные 54

Связь

водородная 363
ионная 360
ковалентная 357
металлическая 360

Седиментация 599

Синерезис 776, 779

Сила

ионная 245
электродвижущая 270, 274

Силы Ван-дер-Ваальса 360

Система

дисперсная 580
лиофильная 588
лиофобная 588
свободнодисперсная 587
связнодисперсная 587
устойчивость 716

закрытая 39

изолированная 35

коллоидная 734

однокомпонентная 143

бивариантная 148

инвариантная 148

моновариантная 148

открытая 51

Слой электрический двойной
(ДЭС) 550, 623

Соединения (вещества)
высокомолекулярные (ВМС) 589,
753, 760, 764

плавящиеся конгруэнтно 183

Солюбилизация 745

Соотношение Онзагера 139

Спектроскопия молекулярная 379

Спектры

абсорбционный 376

видимый 609, 613

вращательный 380

инфракрасные 368

колебательный 382

колебательно-вращательный 386

линейчатые 375

электронный 393

эмиссионный 374

ЭПР 410

ЯМР 412

Способность коагулирующая 688

Степень

диссоциации 236

превращения 133

протекания реакции 44, 118

Структуры

коагуляционные 587

конденсационно-кристаллизационные 587

Студни 775, 777

Суспензии 710

Т

Текучесть 707

Температура

замерзания 164

эвтектическая 174

Теорема

Нернста 86

Пригожина 138

Теория

- адсорбции Ленгмюра 539
 - адсорбционная коагуляции
 - Фрейндлиха
 - активированного комплекса 458
 - активных столкновений 456
 - Гельмгольца—Смолуховского 639
 - Дебая—Хюккеля 260
 - ДЛФО 679
 - ДЭС 624
 - капиллярной конденсации 543
 - Поляни 541
 - светорассеяния 610
 - сольватации 263
 - теоретических тарелок 566
 - электростатической коагуляции
 - Мюллера 678
 - Теплоемкость 74
 - Термохимия 41, 66
 - Тиксотропия 587, 713, 777
 - Точка
 - изоэлектрическая (ИЭТ) 629
 - эвтектическая 174
 - Туманы 703
 - Турбидиметрия 621
- У**
- Угол смачивания краевой 502
 - Ультрамикроскопия 617
 - Уравнение
 - адсорбции
 - Гиббса 500, 540, 541
 - Ленгмюра 532
 - Аррениуса 453, 454
 - Галлера 770
 - Гиббса—Гельмгольца 43, 101
 - Гиббса—Дюгема 44, 100
 - Гельмгольца—Смолуховского 638
 - Дюпре 518
 - изобары 131
 - изохоры 131
 - изотермы 126, 131
 - кинетическое 429
 - Кирхгоффа 76
 - Клапейрона—Клаузиуса 153
 - Клапейрона 151, 152
 - Ланласа 602
 - Липпмана 551
 - Нернста 276, 293
 - Никольского 558
 - Пуазейля 787
 - Рэлея 611
 - Томсона—Кельвина 543
 - Фрейндлиха 538
 - фундаментальное
 - для закрытых систем 92
 - для открытых систем 99
 - Шишковского 498
 - Шредера 173
 - Штаудингера 796
 - Эйнштейна 348
 - Эйнштейна—Смолуховского 592
 - Эйринга 434
 - Юнга 503
 - Устойчивость коллоидных систем
 - 672
 - агрегативная 673
 - седиментационная 673
- Ф**
- Факторы устойчивости 764
 - Флокуляция 700
 - Флотация 518
 - Фотометрия 395
 - Фугитивность 102
 - Функция волновая 348, 364, 365
- Х**
- Хемометрика 391
 - Хемосорбция 527

Хроматография 561–564
гель 576
ионообменная 574
плоскостная 570

Ч

Число

Авогадро 514
волновое 368–370
гидрофильно-липофильного
баланса 738
защитное 697, 698
квантовое 350
компонентов 146
микросостояний 35, 36, 82, 419
переноса 336
степеней свободы 144. См. также
«вариантность системы»

Э

Эвтектика 171, 175
Экстракция 227
многократная 229
непрерывная 229
однократная 228
противоточная 229
Эластичность 756, 758
Электрод 265, 280
водородный 277
второго рода 282
каломельный 282
хлорсеребряный 282–284
ионообменный 287
стеклянный 287–289

окислительно-восстановитель-
ный 285
первого рода 281
Электродиализ 664
Электролиз 306
Электролиты 235
Электропроводимость эквивалент-
ная 328
Электроосмос 635
Электроотрицательность 359
Электрофорез 636, 637
Элементы гальванические 265, 270,
271, 274, 275
Эмульгатор 717
Эмульсии 713
обращение фаз 721
Энергия
активации 453, 455, 456
внутренняя 58, 59, 238, 427
Гиббса 39–41, 43, 44, 92, 94
ионизации 335
свободная 94
связанная 96
связи 356
Энтальпия 41, 59
Энтропия 34, 82
Эффект
Дорна 637
Ребиндера 656
тепловой 41
Тиндаля 610

Я

Явления электрокинетические
623

ГДЕ И КАК КУПИТЬ КНИГИ

115035, Москва, ул. Садовническая, д. 11, стр. 12

Отдел оптовых продаж (вузы + опт)

Тел.: (495) 921-39-07 (доб. 109, 112, 192, 143, 152);
моб.: (916) 876-90-59;

e-mail: opt@geotar.ru, iragor@geotar.ru, sa@geotar.ru

Отдел продаж медицинским училищам и колледжам

Тел./факс: (495) 228-09-74, 921-39-07 (доб. 138, 207, 252);
моб.: (926) 817-51-50, (985) 339-53-01;

e-mail: sales2@geotar.ru, zhernova@geotar.ru

Отдел розничных продаж и выставок

Тел./факс: (495) 921-39-07 (доб. 255, 280); моб.: (926) 168-42-16;
e-mail: bobyleva@medknigaservis.ru, gnezdilov@medknigaservis.ru

Интернет-магазин «Медкнигасервис»

Тел.: 8 (800) 555-99-92; www.medknigaservis.ru;
e-mail: bookpost@medknigaservis.ru;
доставка по всей России

Фирменные магазины (Москва)

М. «Фрунзенская», Комсомольский пр-т, д. 28, подъезд 3 (здание Московского дворца молодежи, вход в магазин со стороны Комсомольского проспекта). Ежедневно с 9 до 20 ч.

Тел.: (499) 685-12-47; моб.: (916) 877-06-84



М. «Новокузнецкая», «Третьяковская», ул. Садовническая, д. 13, стр. 11. Ежедневно с 9 до 20 ч.

Тел.: (495) 921-39-07 (доб. 602, 603)



М. «Савёловская», ул. Суцёвский Вал, д. 9, стр. 1 (вход справа от Мебельного центра). Ежедневно с 9 до 20 ч.

Тел.: (495) 921-39-07 (доб. 729); моб.: (985) 387-14-57



Фирменные магазины «Медкнига» (Республика Татарстан)

г. Казань, ул. Бутлерова, 31. Тел.: +7 (843) 238-8-239, +7 (950) 312-80-27;
e-mail: gafurovan@mail.ru, kazanmedkniga@mail.ru
Время работы: ежедневно с 09.00 до 20.00.

г. Казань, ул. Бутлерова, д. 36, КГМА, 1-й этаж. Тел.: +7 (952) 038-11-12
Время работы: понедельник – пятница с 09.00 до 20.00

Фирменный магазин «Медкнига» (Краснодарский край)

г. Краснодар, ул. Митрофана Седина, дом 6/1. Тел.: +7 (908) 671-63-91
Время работы: понедельник – суббота с 08.00 до 18.00

**РЕАЛИЗАЦИЯ МЕДИЦИНСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ В СНГ
(ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВА ИЗДАТЕЛЬСТВА, ФИЛИАЛЫ,
ДИЛЕРЫ, МАГАЗИНЫ)**

Представительство Издательской группы «Литтерра» и «ГЭОТАР-КазМедиа» ТОО «ГЭОТАР-КазМедиа»

Республика Казахстан,
010000, г. Нур-Султан, ул. Бейбитшилик, 54, кв. 3. Тел.: (7172) 39-82-62;
e-mail: yuliya_borisenko@list.ru

Издательская группа «Литтерра» и «ГЭОТАР-Медиа» в Украине

Винница. Интернет-магазин «Медкнига»,
ул. Блока, 14/2.

Тел.: +38 (068) 834-73-89,

+38 (095) 337-12-25,

+38 (063) 351-03-02,

+38 (043) 266-05-10;

www.medkniga.com.ua;

e-mail: info@medkniga.com.ua;

Viber & WhatsApp:

+38 (063) 521-03-02;

Skype: medkniga_max@outlook.com

Киев. Интернет-магазин «Librabook»

(доставка курьером по Киеву, почтой

по Украине). Тел.: +38 (044) 383-20-95,

+38 (093) 204-33-66, +38 (094) 927-90-95;

www.librabook.com.ua; ICQ: 570-251-870;

e-mail: info@librabook.com.ua;

Киев. «ПрофКнига».

Тел.: +38 (067) 443-93-97,

+38 (050) 443-93-99;

<https://profbook.com.ua>;

e-mail: profkniga@ukr.net

Дилер Издательской группы «Литтерра» и «ГЭОТАР-Медиа» в Республике Беларусь ЧПУП «Дар-Ника»

Республика Беларусь, 247760, г. Мозырь, ул. Ленинская, 9/10.

Тел.: (37529) 662-46-51, (37529) 730-13-66

Дилер Издательской группы «Литтерра» и «ГЭОТАР-Медиа» в Республике Беларусь ООО «Лебенскрафт»

Республика Беларусь, 210024, г. Витебск, пр-т Победы, 7/1, комн. 112.

Тел.: (37529) 718-41-51

ПРИГЛАШЕНИЕ К СОТРУДНИЧЕСТВУ

Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа» приглашает к сотрудничеству авторов и редакторов медицинской литературы.

ИЗДАТЕЛЬСТВО СПЕЦИАЛИЗИРУЕТСЯ НА ВЫПУСКЕ
учебной литературы для вузов и колледжей, атласов,
руководств для врачей, переводных изданий.

**По вопросам издания рукописей обращайтесь в отдел по работе с авторами.
Тел. (495) 921-39-07.**

Учебное издание

Беляев Алексей Петрович
Кучук Вера Ивановна

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Под редакцией Алексея Петровича **Беляева**
3-е издание, переработанное и дополненное

Зав. редакцией *А.В. Андреева*
Менеджер проекта *Т.Б. Макарова*
Выпускающий редактор *Т.Б. Макарова*
Корректоры *Н.А. Натарева, Т.А. Дич*
Компьютерная верстка *И.Н. Варламова*
Дизайн обложки *Т.В. Делицина*
Главный технолог *О.А. Ильина*

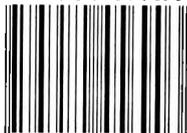
Подписано в печать 02.04.2021. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Объем 51 усл. печ. л. Тираж 700 экз. Заказ № 2543.

ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».
115035, Москва, ул. Садовническая, д. 11, стр. 12.
Тел.: 8 (495) 921-39-07.

E-mail: info@geotar.ru, <http://www.geotar.ru>.

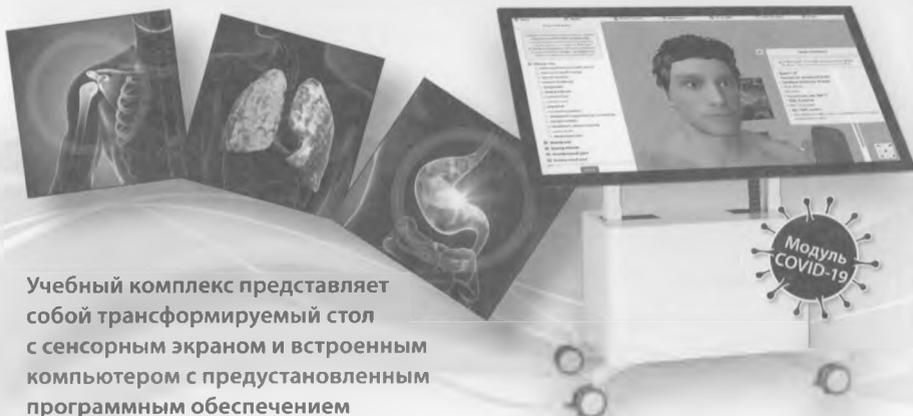
Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография».
Филиал «Чеховский Печатный Двор».
142300, Московская обл., г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1.

ISBN 978-5-9704-5690-3



9 785970 456903 >

Экранный симулятор виртуального пациента с набором клинических задач по внутренним болезням, элементами геймификации и обратной связью



Учебный комплекс представляет собой трансформируемый стол с сенсорным экраном и встроенным компьютером с предустановленным программным обеспечением



Кейсы по следующим патологиям:



Гастроэнтерология



Пульмонология



Кардиология



Ревматология



Гематология



Острый лейкоз



Нефрология



Эндокринология



115035, г. Москва, ул. Садовническая, д. 13, стр. 11
Тел.: +7 (495) 921-39-07, доб. 615, +7 (499) 825-98-00
info@geotar-med.ru
www.geotar-med.ru

5; 1412 327-65r

ИНТЕРНЕТ-МАГАЗИН



www.medknigaservis.ru
8-800-555-999-2

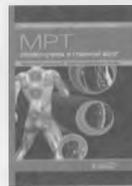
🔍 Найти книгу

🛒 Корзина

☰ Каталог

- ▶ Врачам и фармацевтам
- ▶ Студентам вузов
- ▶ Студентам колледжей
- ▶ Книги для среднего медицинского персонала
- ▶ Книги для косметологов
- ▶ Книги для массажистов
- ▶ Книги по ветеринарии
- ▶ Гомеопатам
- ▶ Переводная литература
- ▶ Книги на иностранном языке
- ▶ Книги для поступающих в вузы
- ▶ Журналы
- ▶ Национальные руководства
- ▶ СанПиНы
- ▶ Серийные издания
- ▶ Плакаты анатомические
- ▶ Анатомические модели
- ▶ Медицинские инструменты
- ▶ Одежда и обувь
- ▶ Распродажа
- ▶ Подарки для медиков
- ▶ Книги для пациентов
- ▶ Новинки

Новинки



Консультант
за 5 минут

www.5MCC.ru



★
«Золотая серия»
мировых
медицинских
бестселлеров
★

УЧЕБНИК



Беляев Алексей Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета, опубликовал более 200 научных и учебно-методических работ. Автор пионерских работ по солитонной эпитахии.



Кучук Вера Ивановна, кандидат химических наук, доцент. Более двух десятилетий является преподавателем кафедры физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного химико-фармацевтического университета. Читает учебные курсы по физической и коллоидной химии. Автор и соавтор более 70 научных и методических работ. Область научных интересов — коллоидная химия, дисперсные системы, их электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость.



ISBN 978-5-9704-5690-3



9 785970 456903 >



Физическая
и коллоидная химия

www.geotar.ru
www.medknigaservis.ru